

FABIAN PIEHL

Machbarkeitsstudie zur Herstellung von flüssigen organischen Wasserstoffträgern (LOHC)

Fakultät für Anlagen-, Energie- und Maschinensysteme
Institut für Anlagen und Verfahrenstechnik

VERÖFFENTLICHTE MASTERARBEIT

Machbarkeitsstudie zur Herstellung von flüssigen organischen Wasserstoffträgern (LOHC)

Prozessentwicklung, Schätzung der Investitionsausgaben und Produktionskosten sowie Analyse der technischen und wirtschaftlichen Risiken

von Fabian Piehl

Köln, 10.06.2019

Zusammenfassung

Vor dem Hintergrund eines wachsenden weltweiten Energiebedarfs und vereinbarten politischen Zielen zu einer Reduktion der weltweiten Emissionen treten Energieträger in den Vordergrund, die umweltverträglichere Oxidationsprodukte erzeugen. Ein solcher Energieträger ist Wasserstoff. Aufgrund seiner kleinen Molekülgröße ist eine ökonomische Speicherung von Wasserstoff pro Masse und Volumen eine besondere Herausforderung. Eine Möglichkeit, Wasserstoff zu speichern, stellen dabei sog. *Liquid Organic Hydrogen Carriers* (LOHC), flüssige organische Wasserstoffträger, dar. Sie beruhen auf der vorhandenen technischen Erfahrung, Kohlenwasserstoff zu hydrieren und dehydrieren. Der neuartige Ansatz dieser Speichertechnik ist, dies reversibel geschehen zu lassen.

In dieser Arbeit wurde daher die Machbarkeit von verfahrenstechnischen Anlagen für die reversible Hydrierung und Dehydrierung eines gewählten Stoffsystems untersucht. Das wesentliche Produkt der Dehydrierung stellt sog. *Fuel Cell Grade Hydrogen* mit einem Druck von 700 bar zur Verwendung in Protonenaustauschmembranen, z. B. von Brennstoffzellen-Fahrzeugen, dar.

Die Machbarkeitsstudie umfasst hierzu eine nachvollziehbare Auswahl des Stoffsystems, des Reaktorkonzeptes und die Auslegung wichtiger Equipments für die Hydrierung und die Dehydrierung. Dies bildet die Grundlage für die Ermittlung der Equipment-Kosten aus unterschiedlichen Quellen und die Berechnung einer *class 4*-Kostenschätzung durch die Zuschlagsmethode nach Hand und die von der TH Köln modifizierte Zuschlagsmethode nach Hand und Zimmer für die Hydrierungs- und Dehydrierungsanlage. Die am besten geeignete Preisquelle und Zuschlagsmethode dient dann mit der daraus resultierenden fixen Investition als die Grundlage für eine Wirtschaftlichkeitsberechnung zu marktüblichen Rohstoff- und Betriebsmittelpreisen.

Es wurden verschiedene Kriterien zur Wahl des Stoffsystems und des Reaktorkonzeptes ausgearbeitet. Handlungsmatrizen für jeweils die Hydrierung und Dehydrierung ergaben, dass das Stoffsystem Dibenzyltoluen (Markenname Marlotherm SH) / Perhydro-Dibenzyltoluen das geeignetste Stoffsystem für eine Machbarkeitsstudie darstellt. Mit derselben Methode wurde ebenfalls festgestellt, dass ein begaster Rührkessel-Reaktor das geeignetste Reaktorkonzept darstellt. Auf dieser Grundlage sind realistische Randbedingungen für eine kontinuierliche Pilotierungsanlage für die Hydrierung und eine Package Unit für die Dehydrierung ausgearbeitet worden. Unter diesen Randbedingungen sind die Prozesse entwickelt und in Grund- und Verfahrensfliessbilder dokumentiert worden. Eine pre-HAZOP-Studie hat die Prozesse außerdem auf sicherheitsrelevante Fragen untersucht. Die Prozesse sind in ChemCAD bilanziert und abgebildet. Die dort vorhandenen Grundoperationen dienen der überschlägigen Auslegung von Apparaten und Maschinen. Mithilfe der Preisdatenbank von ChemCAD und Preislisten des DACE Price Booklets sind Anschaffungspreise für die Equipments ermittelt worden. Die ermittelten Preise wurden auf August 2017 indexiert und in Euro ermittelt. Mithilfe der Zuschlagsmethode nach Hand und einer modifizierten Zuschlagsmethode der TH Köln nach Hand und Zimmer wurde die letztlich benötigte fixe Investition für beide Anlagen berechnet. Anhand recherchierter Rohstoff- und Betriebsmittelpreise ergab eine Wirtschaftlichkeitsberechnung die resultierenden Produktionskosten des gespeicherten und freigesetzten Wasserstoffes für einen wirtschaftlichen Betrieb beider Anlagen. Die erreichten Speicherkapazitäten und der spezifische Preis für die Bereitstellung pro Tonne 700 bar Wasserstoff sind in Tab. 8-1 dargestellt.

Kennzahl	Massen- anteil H ₂	Gravimetrische Speicherfähigkeit	Volumetrische Speicherfähigkeit	Spezifischer Ver- kaufspreis bezo- gen auf gespei- chertes H ₂
	/ gew-%	/ MJ/kg	/ MJ/m ³	/ \$/t _{H2}
Ziel 2015	2,0	2,5	3.600	3.000.000
Ziel 2020	5,5	6,5	4.680	333.000
Endziel	7,5	9,0	8.280	266.000
Ideale Speicherfähigkeiten von OH-DBT / 18H-DBT	6,2	6,7	7.380	-
Geplante Anlage	2,9	3,5	3.392	670.200

Tab. 8-1: Die in Tab. 2-2 gezeigten Meilensteine für Wasserstoff-Speichertechnologien des U.S. Department of Energy gegenübergestellt mit den Ergebnissen des idealen, gewählten Stoffsystems und der geplanten Anlage (U.S. Department of Energy 2015).

Aufgrund des gewählten Umsatzes der Hydrierung konnten die Technologieziele nicht erreicht werden. Generell sind detailliertere thermodynamische Grundlagen für weitere Folgetätigkeiten nötig. Mithilfe detaillierter abgebildeter Makrokinetiken lässt sich auch die Charakterisierung der Stoff- und Reaktorsysteme in den Handlungsmatrizen schärfen. Mithilfe einer vollständigen Hydrierung lässt sich jedoch bereits absehen, dass die spezifischen Produktionskosten soweit sinken könnten, dass die Technologieziele erreicht werden. Mit den in dieser Arbeit diskutierten Maßnahmen wird sich dieser Preis zur Bereitstellung weiter reduzieren lassen. Dass eine solche höhere Planungstiefe der nächste sinnvolle Schritt ist, hat dabei auch der Einfluss der fixen Investition auf die Wirtschaftlichkeitsberechnung in der Sensitivitätsanalyse ergeben.

Auf dieser Arbeit aufbauende Folgetätigkeiten sollten daher die Kinetik und Thermodynamik hinter dem Stoffsystem OH-DBT / 18H-DBT intensiver untersuchen. Detaillierte Basisplanungen für die Verdichter und Reaktoren ermöglichen dazu Kostenschätzungen höherer Güte als *class 3*-Kostenschätzung. Dennoch ist absehbar, dass die Speicherfähigkeit von OH-DBT / 18H-DBT auch unter idealen Bedingungen nur begrenzt zukunftsfähig ist. So sind zum Beispiel auf dieser Arbeit aufbauende Machbarkeitsstudien für das Stoffsystem N-Ethylcarbazol / Dodecahydro-N-Ethylcarbazol dank der hervorragenden Beschreibung dieses Systems denkbar.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Theoretische Grundlagen und Stand der Technik.....	3
2.1	Thermodynamische Eigenschaften von Wasserstoff	8
2.2	Wasserstoff in der Industrie heute	10
2.3	Speichertechniken von Wasserstoff.....	11
2.3.1	Physikalische Wasserstoffspeicher.....	13
2.3.2	Sorptive Wasserstoffspeicher	15
2.3.3	Chemische Wasserstoffspeicher	15
2.4	Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC)	16
3	Stoff- und Reaktorsysteme für die Verwendung als LOHC.....	20
3.1	Exkurs: Aromatische Stabilisierungsenergie	20
3.2	Anforderungen an Stoffsysteme zur Verwendung als LOHCs	20
3.2.1	Verfügbarkeit chemischer und physikalischer Daten.....	21
3.2.2	Speicherfähigkeit.....	21
3.2.3	Handhabbarkeit und prozesstechnische Aspekte	21
3.2.4	Gesundheit, Sicherheit und Umwelt	22
3.2.5	Ökonomie und Verfügbarkeit.....	22
3.3	Stoffsysteme für die Verwendung als LOHC.....	22
3.3.1	Dibenzyltoluen / Perhydro-Dibenzyltoluen.....	23
3.3.2	N-Ethylcarbazol / Dodecahydro-N-Ethylcarbazol.....	27
3.3.3	1,2-dihydro-1,2-Azaborin / 1,2-Bornitrid-Cyclohexan.....	30
3.3.4	Kohlendioxid / Methanol.....	32
3.3.5	Kohlendioxid / Ameisensäure	34
3.3.6	BTX-Aromaten / Cyclohexane	36
3.3.7	Styren / Ethylcyclohexan	42
3.3.8	Naphthalin / Decalin.....	44
3.4	Handlungsmatrix für die Stoffsysteme zur Verwendung als LOHC	47
3.5	Anforderungen an Reaktoren für die reversible Hydrierung und Dehydrierung von OH-DBT / 18H-DBT.....	51

3.5.1	Fluidrückhalt und Fluidmitriss	53
3.5.2	Volumenbezogene Oberfläche	53
3.5.3	Wärmedurchgang	53
3.5.4	Flexibilität	53
3.5.5	Skalierbarkeit	53
3.6	Reaktoren für die Hydrierung und Dehydrierung	54
3.6.1	Begaster Rührkessel-Reaktor	54
3.6.2	Dreiphasen-Wirbelschicht-Reaktor	55
3.6.3	Dreiphasen-Festbett-Reaktor	55
3.7	Handlungsmatrix für die Wahl des Reaktortyps	55
4	Hydrierung von Dibenzyltoluen	57
4.1	Design Basis	57
4.2	Prozessbeschreibung	59
4.2.1	Medienliste	67
4.2.2	Apparateliste	69
4.2.3	Stoffwerte	70
4.3	Concept Hazard Analysis – Initial Review (CHAIR)	76
4.4	ChemCAD-Simulation	79
4.5	Bilanzen und Betriebskennzahlen	80
4.6	Apparate und Maschinen	82
4.6.1	Reaktor C1001	83
4.6.2	Wärmeübertrager	90
4.6.3	Pumpen, Verdichter und Förderorgane	91
4.6.4	Zyklon A1021	93
4.6.5	Flashbehälter B3033, B3036	97
5	Dehydrierung von Perhydro-Dibenzyltoluen	100
5.1	Design Basis	100
5.2	Prozessbeschreibung	102
5.2.1	Medienliste	109
5.2.2	Apparateliste	109
5.2.3	Stoffwerte	111
5.3	Concept Hazard Analysis – Initial Review (CHAIR)	111
5.4	ChemCAD-Simulation	113
5.5	Bilanzen und Betriebskennzahlen	114
5.6	Apparate und Maschinen	116

5.6.1	Reaktor C4001	117
5.6.2	Wärmeübertrager	119
5.6.3	Pumpen, Verdichter und Förderorgane	120
5.6.4	Zyklon A4025	121
5.6.5	Flashbehälter B6064, B6065.....	123
6	Kostenschätzung der Hydrierungs- und Dehydrierungsanlagen.....	124
6.1	Exkurs Kostenindizes	130
6.2	Schätzung der fixen Investition für die Hydrierung von OH-DBT.....	130
6.2.1	Schätzung der Equipment-Kosten	132
6.2.2	Schätzung der Ingenieurs-Kosten.....	134
6.3	Schätzung der fixen Investition für die Dehydrierung von OH-DBT	135
6.3.1	Schätzung der Equipment-Kosten	136
6.3.2	Schätzung der Ingenieurs-Kosten.....	136
6.4	Schätzung der Produktionskosten von OH-DBT und 18H-DBT	137
6.4.1	Sensitivitätsanalyse der Produktionskosten.....	141
7	Diskussion.....	149
8	Schlussfolgerungen und Ausblick	151
8.1	Ausblick	153

Formelzeichen und Indizes

$\Delta_F G$	Freie Standardbildungsenthalpie	J/mol
$\Delta_F H$	Standardbildungsenthalpie	J/mol
ΔH	Förderhöhe einer Pumpe	m
$\Delta_m H$	Schmelzenthalpie	J/kg
Δp	Erzeugte Druckdifferenz eines Verdichters bzw. einer Pumpe	bar
Δp_{max}	Maximal zulässiger Druckverlust	bar
$\Delta_R G$	Freie Reaktionsenthalpie	J/mol
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie	J/mol
$\Delta_R S$	Reaktionsentropie	J/mol/K
$\Delta_v H$	Verdampfungsenthalpie	J/mol
ΔT_{ad}	Adiabate Temperaturerhöhung	K
A	Fläche oder Querschnitt einer Phase	m ²
A_{req}	Erforderliche Übertragungsfläche eines Wärmeübertragers	m ²
C	Geschwindigkeitsbeiwert	m/s
c_1	Korrosionszuschlag	mm
c_2	Wanddickenzuschlag	mm
c_i	Konzentration einer Komponente i	mol/m ³
c_w	Sinkgeschwindigkeits-Widerstandsbeiwert	-
c_p	Spez. isobare Wärmekapazität	J/kg/K
D	Diffusionskoeffizient einer Komponente in Wasser	m ² /s
d_{32}	Sauter-Durchmesser eines Partikels	m
D_B	Behälterdurchmesser	m
d_R	Rührerdurchmesser	m
D_R	Durchmesser eines Reaktors	m
E_0	Entrainment rate. Von einem Gas mitgerissener Flüssigkeits-Massenstrom	kg/s
F	Volumenstrom einer Komponente oder Phase	m ³ /s
$f_{h,mod}$	Modifizierter Equipment-Faktor nach Zimmer für die Zuschlagsmethode nach Hand	-
f_B	Building factor. Errichtungsfaktor	-
f_h	Equipment-Faktor für die Zuschlagsmethode nach Hand	-
f_I	Instrumentation factor. Instrumentierungsfaktor	-
f_m	Material adjustment factor. Werkstofffaktor	-
f_p	Druckkorrekturfaktor	-

f_P	Place factor. Länderkostenfaktor	-
Fr	Froude-Zahl eines Rührers	-
g	Gravitationsbeschleunigung	m/s ²
H	Spezifische Enthalpie	J/kg
H'	Flüssigkeitsüberdeckung	m
H_i	Heizwert. Früher unterer Heizwert.	MJ/kg
H_0	Füllgrad ohne Gas Holdup	-
H_1	Füllgrad mit Gas Holdup	-
H_B	Behälterhöhe	m
H_L	Höhe des Flüssigkeitsspiegel	m
h_R	Bodenabstand des Rührers	m
H_R	Höhe eines Reaktors	m
Index 0	Bezogen auf den Zustand am Beginn eines Zeitraumes	-
Index <i>aus</i>	In den Bilanzraum austretender Strom	-
Index <i>B</i>	Bezogen auf eine Gasblase in einem Flüssigkeitsstrom	-
Index <i>ein</i>	In den Bilanzraum eintretender Strom	-
Index <i>G</i>	Bezogen auf eine Gasphase	-
Index <i>i</i>	Laufziffer oder Variable für eine Komponente	-
Index <i>L</i>	Bezogen auf eine Flüssigphase	-
Index <i>SF</i>	Bezogen auf das Servicefluid, d. h. das Heiz- oder Kühlmedium in einem Wärmeübertrager	-
Index <i>T</i>	Bezogen auf einen Tropfen in einem Gasstrom	-
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	1/s
K	Streckgrenze eines Werkstoffes	N/mm ²
K_A, K_H	Adsorptionsparameter eines Aromats bzw. des Wasserstoffs	-
K_i	Installierte Kapazität einer Komponente <i>i</i>	kg/h
$K(T)$	Gleichgewichtskonstante einer Reaktion bei einer Temperatur von <i>T</i>	-
$k_{WÜ}$	Wärmedurchgangskoeffizient	W/m ² /K
M	Molare Masse einer Komponente	kg/mol
\dot{m}	Massenstrom einer Komponente oder Phase	kg/h
n	Drehzahl	s ⁻¹
\dot{n}_i	Molenstrom einer Komponente <i>i</i>	mol/s
Ne	Newton-Zahl eines Rührers	-
p	Druck,	bar
P, P_A	Preis eines Apparates oder einer Maschine	€, \$
p_{aus}	Druck auf der Druckseite eines Verdichters bzw. einer Pumpe	bar

p_c	Kritischer Druck	bar
P_{el}	Elektrische Antriebsleistung eines Apparates oder einer Maschine	kW
p_i	Partialdruck, Dampfdruck einer Komponente i	bar
p_{zul}	Auslegungsdruck	bar
\dot{Q}	Thermische Leistung eines Apparates oder einer Maschine bzw. Wärmestrom einer Komponente oder Phase	kW
\dot{Q}_R	In einem Reaktor anfallender Wärmestrom	kW
$\dot{Q}_{WÜ}$	Ein- bzw. auszukoppelnder Wärmestrom eines Wärmeübertragers	kW
Q_G	Gasbelastung einer begasten Flüssigkeit	-
R	Ideale Gaskonstante	J/mol/K
Re	Reynolds-Zahl eines Rührers	-
Re_d	Reynolds-Zahl eines Tropfens	-
s	Wanddicke	mm
S	Sicherheitsfaktor	-
$SG_i(T)$	Spezifisches Gewicht einer Komponente bei einer Temperatur von T	-
T	Temperatur	°C, K
T_B	Siedetemperatur	°C
T_c	Kritische Temperatur	K
T_m	Schmelztemperatur	°C
T_{rev}	Umschlagstemperatur	°C, K
u	Strömungsgeschwindigkeit	m/s
u_i	Lineares Glied eines linearen Gleichungssystems zur Durchführung der Methode der kleinsten Quadrate	-
v	Schweißfaktor	-
$V_{R,min}$	Mindest-Volumen eines Reaktors bei 100% Füllgrad	m ³
v_i	Stöchiometrischer Faktor einer Komponente i	-
V_R	Volumen eines Reaktors bei gewähltem Füllgrad	m ³
v_{zul}	Dampfraumbelastung	m ³ /m ³ /h
w	Massenanteil	gew-%
w_E	Gravimetrische Speicherfähigkeit	MJ/kg
We	Weber-Zahl einer Blase	-
x	Sattdampfanteil	-
X	Umsatz bezogen auf das Edukt	-
x_t	Trennkorngröße	m
$y(x)$	Modellfunktion eines linearen Gleichungssystems zur Durchführung der Methode der kleinsten Quadrate	-

ε_G	Gas Holdup	m^3/m^3
η	Dyn Viskosität	Pas
η_{eff}	Gesamt-Wirkungsgrad eines Apparates oder einer Maschine	-
η_{Kat}	Wirkungsgrad eines Katalysators	-
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/m/K
λ, λ_0	Reibungsbeiwerte	-
μ	Beladung	kg/kg
ξ	Druckverlust-Beiwerte eines Zyklons	-
ρ	Dichte	kg/m^3
ρ_c	Kritische Dichte	kg/m^3
ρ_E	Volumetrische Speicherfähigkeit	MJ/m^3
σ	Oberflächenspannung	N/m
τ	Verweilzeit einer Phase in einem Apparat	s
ϕ	Thiele-Modul	-
ω	Azentrischer Faktor	-

Terminologie

OH-	Präfix zur Kenntlichmachung des dehydrierten Zustandes eines LOHCs.
OH-DBT	Dibenzyltoluen, Marlotherm SH.
18H-DBT	Perhydro-Dibenzyltoluen.
AACE	American Association of Cost Engineers.
CcH ₂	Cryo-compressed Hydrogen. Tiefkalter, bei ca. 20 K und 350 bar gelagerter molekularer Wasserstoff.
CEPCI	Chemical Engineering Plant Cost Index.
CFK	Kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff.
cGH ₂	Compressed Gaseous Hydrogen. Auf 350 oder 700 bar komprimierter, gasförmiger molekularer Wasserstoff.
CNG	Compressed Natural Gas. Erdgas, welches typischerweise mit 250 bar bereitgestellt wird.
CSTR	Continuously stirred-tank reactor. Rührkessel-Reaktor.
DACE	Dutch Association of Cost Engineers.
DoE	U.S. Department of Energy.
EU	Europäische Union.
ISBL	Inside of Battery Limits. Innerhalb der Bilanzgrenzen einer Anlage.
LH ₂	Liquid Hydrogen. Verflüssigter, bei 1 bar und 20 bis 25 K gelagerter, kalter molekularer Wasserstoff. Die Kennzahlen werden in der Literatur häufig als Spanne angegeben, da nach einem als „Ruhezustand“ (<i>dormancy</i>) bezeichneten Zeitraum, Wasserstoff zu verdampfen beginnt. Bei einem Druck von ca. 10 bar muss dann der Speicher entspannt werden.
Liner	Material, welches in diesem Kontext insbesondere für kryogene Anwendungen zwischen Behälter-Inhalt (z. B. tiefkaltem Wasserstoff) und Behälter-Innenmaterial (z. B. CFK) liegt. Es trägt teilweise zur mechanischen Stabilisierung als auch zur Wärmeisolierung des Systems bei.
LOHC	Liquid organic hydrogen carriers. Flüssige organische Wasserstoffträger.
MOF	Metal-organic framework. Metall-organische Gerüstmoleküle zur sorptiven Speicherung von Wasserstoff.
NAFTA	North American Free Trade Agreement. Nordamerikanisches Freihandelsabkommen.
NNF	Normally No Flow. Kennzeichnung von Strömen in Fließbildern, die z. B. aus sicherheitstechnischen oder anfahrbetrieblichen Abwägungen vorgesehen sind, aber im Regelbetrieb keine Funktion erfüllen.

OSBL	Outside of Battery Limits. Außerhalb der Bilanzgrenzen einer Anlage.
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe.
PCD	ProcessNet Chemieanlagenindex Deutschland.
PKW	Personenkraftwagen.
ROI	Return on investment. Kapitalrendite oder Kapitalrückfluss bezogen auf die fixe Investition.
SG	Specific gravity. Spezifisches Gewicht auf Wasser bei 15 °C bezogen.
XH-	Präfix zur Kenntlichmachung des hydrierten Zustandes eines LOHCs.

1 Einleitung

Die weltweite Energiewirtschaft fußt im Wesentlichen auf der Exploration und Ausbeutung von fossilen Vorkommen von primären Energieträgern. Als primäre Energieträger werden hierbei Energieträger bezeichnet, die keinem von Menschen gemachtem technischen Umwandlungsprozess unterzogen worden sind. Dazu gehören Erdgas, Braun- und Steinkohle sowie Erdöl. So entfielen von der weltweiten Energieproduktion von $5,71 \times 10^{18}$ J im Jahr 2015 ca. 81% auf solche fossilen primären Energieträger (International Energy Agency 2017). Lediglich 1,5% speisten sich aus geothermaler Energie, Wind- und Solarenergie sowie Tidenkraftwerken. Fossile Energieträger spielen daher eine herausragende Rolle: Sie sind unersetzlich in der Energiewirtschaft und liefern wertvolle Rohstoffe für die chemische Industrie. Ihre Gewinnung war lange Zeit verhältnismäßig günstig. Die Oxidationsprodukte solcher fossilen Energieträger – Wasser und Kohlendioxid – sind thermodynamisch stabil, von geringem Energiegehalt und in unserer Atmosphäre vorhanden. Fossile Energieträger besitzen vergleichsweise hohe massenspezifische Energien als auch Energiedichten, sodass sie preiswert gelagert werden können.

Diesen enormen Vorteilen stehen jedoch die fortschreitende, rasante Erschöpfung leicht zugänglicher Quellen, ihre geographisch ungleichmäßige Verteilung und die Konsequenzen des Klimawandels gegenüber. Eine zukunftsfähige Energiewirtschaft muss folglich in der Lage sein, einen wachsenden Energieverbrauch zu befriedigen, als auch diese Nachteile nicht weiter zu verschärfen. Diese Herausforderung kann nur durch drastische Emissionssenkungen realisiert werden. So einigten sich die Partner des 2016 in Kraft getretenen Übereinkommens von Paris auf zwei wesentliche Emissionsgrenzen: Die Einhaltung einer mittleren globalen Erwärmung von maximal 1,5 K zu einer Eintrittswahrscheinlichkeit von 50% und die Einhaltung einer mittleren globalen Erwärmung von maximal 2 K zu einer Eintrittswahrscheinlichkeit von 66%. Zur Einhaltung dieser Ziele müssen ab 2020 jedes Jahrzehnt die bis dahin weltweit produzierten 40 Milliarden Tonnen CO₂eq Emissionen um 10 Milliarden Tonnen reduziert werden. (Rockström et al. 2017)

Diese Ziele führen zwangsweise zu Energieträgern, deren Oxidationsprodukte keine Treibhausgase sind. Einen solchen Energieträger stellt Wasserstoff dar, dessen Oxidationsprodukt Wasser ist. Gegenüber konventionellen Primär- und Sekundärenergieträgern wie Erdgas mit einem unteren Heizwert von 38,5 MJ/kg besitzt Wasserstoff einen Heizwert von 120 MJ/kg. Für eine Verwendung von Wasserstoff in der Energiewirtschaft gibt es jedoch zwei signifikante Hürden: die Transformation der Wasserstoffwirtschaft selbst und die Einbindung von Wasserstoff in die Energiewirtschaft.

Wasserstoff ist, als leichtestes Element im Periodensystem, ein Gas mit sehr geringer Dichte. Während Erdgas beispielsweise als CNG bei 250 bar volumetrische Speicherfähigkeiten von ca. 10.000 MJ/m³ erreicht, kann ein ähnliches Verfahren Wasserstoff zurzeit mit lediglich 3.100 MJ/m³ speichern. Alle technischen Ansätze, Wasserstoff in die Energieindustrie einzubinden, laufen daher auf Speichertechniken hinaus, die theoretisch wesentlich höhere Speicherfähigkeiten zulassen. Eine Schlüsseltechnologie in diesem Bereich stellen sogenannte flüssige organische Wasserstoffträger (*Liquid organic hydrogen carriers*, LOHC) dar. Die Fähigkeit, Kohlenwasserstoffe zu hydrieren und dehydrieren, wird hier technisch genutzt, um in reversiblen Zyklen Wasserstoff an einen Kohlenwasserstoff zu be- und entladen. Dabei muss bei der exothermen Hydrierung Wärme abgeführt und bei der endothermen Dehydrierung Wärme zugeführt werden.

Wesentliche Forschungsschwerpunkte sind hier aktuell geeignete Komponenten, Reaktorkonzepte und Katalysatoren, insbesondere für die Dehydrierung. Für eine solche Verwendung als Trägermolekül kommen viele Stofffamilien in Frage: Aromaten wie Toluol und Styren, Heterocyclen wie N-Ethylcarbazol, neu synthetisierte Bornitrid-Heterocyclen, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe wie Naphthalin und anorganische Stoffe wie Kohlendioxid. (Müller et al. 2013; Preuster und Albert 2018) Es existieren sowohl Konzepte, die Entladung des Trägers am Einsatzort (Bösmann et al. 2015), als auch die Entladung des Trägers ad-hoc z. B. im PKW vorzunehmen (Wild et al. 2010; Wasserscheid et al. 2011).

Gleichermaßen konkurrieren Brennstoffzellen-Anwendungen mit Wasserstoff mit der Direktverbrennung von Wasserstoff, welche thermodynamisch jedoch an einem geringeren Wirkungsgrad leidet. Als einziges technisch realisiertes LOHC-System gibt es bisher jedoch lediglich ein Package Unit System der Hydrogenious Technologies GmbH, welches vermutlich Marlotherm SH bzw. Di-benzyltoluol als LOHC verwendet. Veröffentlichte und gepreiste Machbarkeitsstudien zu den infrage kommenden Komponenten, Prozesse und Produkten existieren jedoch nicht. Lediglich Wirtschaftlichkeitsstudien existieren zu dem Thema. (Teichmann et al. 2012; Eypasch et al. 2017)

Es soll im Rahmen dieser Arbeit daher eine Machbarkeitsstudie für die reversible Hydrierung und Dehydrierung eines gewählten Stoffsystems ausgearbeitet werden. Das Produkt stellt hierbei sog. Fuel Cell Grade Hydrogen, also für Protonenaustauschmembranen geeigneter Wasserstoff, dar, welcher eine Reinheit von 99,97 mol-% besitzt. (ISO 14687-2) Dieser Prozess kann entweder in zwei getrennten Anlagen oder anlagenintegriert stattfinden. Es sollen außerdem Vorschläge gemacht werden, in welchem Maßstab und in welcher Betriebsweise eine Realisierung möglich ist.

Zunächst soll dabei mittels einer Handlungsmatrix mit fünf Kriterien erarbeitet werden, welche Stoffe für eine reversible Hydrierung und Dehydrierung als LOHC infrage kommen. Das Ergebnis dieser Handlungsmatrix ist dann der Stoff, mit welchem der Prozess ausgearbeitet wird. Mit einer ähnlichen Methodik werden dann die unterschiedlichen Gas-Flüssig-Reaktorkonzepte für die beiden Prozesse mit dem gewählten LOHC bewertet. Die Ausarbeitung der Prozesse wird in Form ausführlicher Prozessbeschreibungen dargestellt. Dazu gehören Grundfließbilder technischer Funktionen sowie Verfahrensließbilder mit Grund- und Zusatzinformationen. Auf Basis dieser Verfahrensließbilder werden Material- und Energiebilanzen mithilfe von ChemCAD ermittelt.

Anhand belegter heuristischer Regeln folgt die überschlägige Dimensionierung der notwendigen Apparate und Maschinen. Mithilfe einschlägiger Kostenquellen lassen sich Kosten dieser Apparate und Maschinen ermitteln. Eine Kostenaufstellung der Apparate und Maschinen erfolgt nach Anzahl und Apparategattung. Das Ergebnis dieser Berechnung liefert ein Class 4-Estimate der Investitionsausgaben. Hierzu wird eine Zuschlagskalkulation auf Basis der Kostenaufstellung mithilfe der Zuschlagsmethode nach Hand und einer des Instituts für Anlagen- und Verfahrenstechnik der TH Köln bereitgestellten Modifikation der Zuschlagsmethode nach Hand eingesetzt (Humphreys 2005; Zimmer 2016). Wesentliche wirtschaftliche Kennzahlen sowie eine Schätzung der Produktionskosten stellen das Resultat der Machbarkeitsstudie dar.

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

Die meisten fossilen Energieträger haben den Höhepunkt ihres Marktanteils überschritten. Während Biomasse im 19. Jahrhundert nahezu sämtlichen Energiebedarf deckte, verdrängte Kohle in den nächsten 100 Jahren zunehmend Biomasse. Zu diesem Zeitpunkt deckte Kohle dann 75% des weltweiten Energiebedarfs. Die Exploration von Erdöl und Erdgas entwickelte sich dann in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts, sodass Erdöl seit ca. 1960 der wichtigste primäre Energieträger ist. (Aakko-Saksa 2017) Heutzutage wird der in Abb. 2-1 gezeigte Energiebedarf weltweit aus einer Mischung unterschiedlicher Energieträger befriedigt. Dominierend sind Erdöl, Kohle und Erdgas als primäre Energieträger.

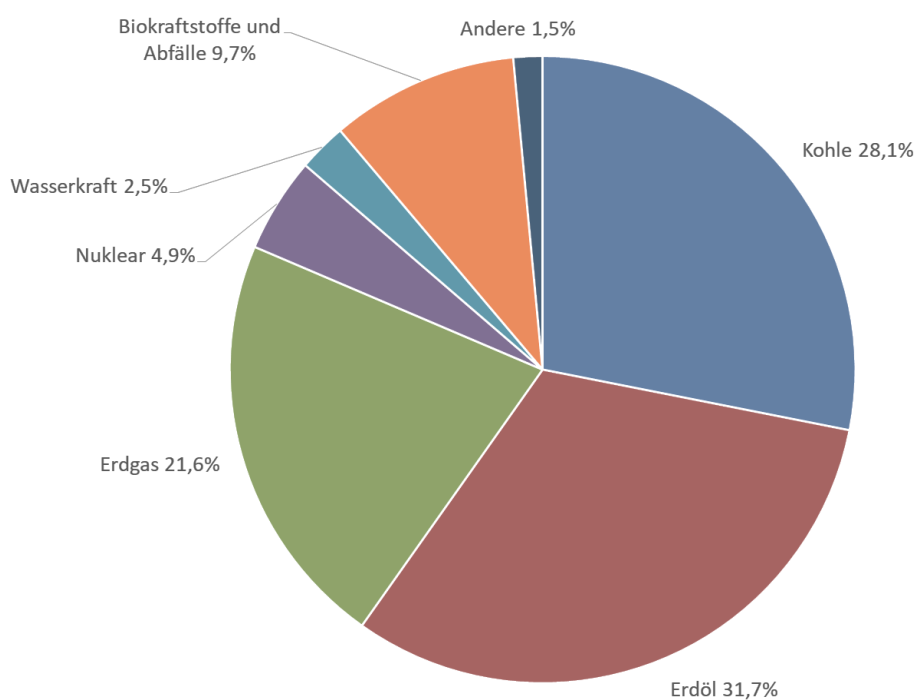


Abb. 2-1: Prozentualer Anteil am weltweiten Bedarf von primären Energieträgern im Jahr 2015 (International Energy Agency 2017).

Insgesamt 81% des weltweiten Bedarfs primärer Energieträger im Jahr 2015 speisten sich daher aus fossilen Quellen. Lediglich 1,5% speisten sich aus geothermaler Energie, Wind- und Solarenergie sowie Tidenkraftwerken. Deutlich wichtiger sind im Bereich erneuerbarer Energieträger Biokraftstoffe und Abfälle mit einem Marktanteil von 9,7%. Im Folgenden werden Biokraftstoffe und Abfälle sowie geothermaler Energie, Wind- und Solarenergie sowie Tidenkraftwerken als erneuerbare Energien bezeichnet.

Die Gründe für die Dominanz fossiler Energieträger sind vielseitig und insbesondere im wachsenden Energiebedarf von Schwellenländern begründet. Fossile Energieträger nehmen für diese Länder eine herausragende Rolle ein: Ihre Gewinnung war lange Zeit verhältnismäßig günstig. Sie besitzen vergleichsweise hohe gravimetrische und volumetrische Speicherfähigkeiten, sodass sie preiswert gelagert werden können. (Rockström et al. 2017)

Die rasante Zunahme des weltweiten Energiebedarfs von $3,7 \cdot 10^{18}$ J im Jahr 1990 auf $5,7 \cdot 10^{18}$ J in 2015, ein Wachstum von ca. 55% innerhalb von 25 Jahren, beruht daher zwangsweise auf diesen Energieträgern. Zwar sind in den letzten 25 Jahren ca. $8,0 \cdot 10^{18}$ J Kapazitäten aus geothermaler Energie, Wind- und Solarenergie sowie Tidenkraftwerken installiert worden, gleichzeitig wurden aber allein zwischen 2010 und 2015 $7,0 \cdot 10^{18}$ J Kapazitäten im Braun- und Steinkohlebereich aufgebaut. (International Energy Agency o. J.) Der Trend zu erneuerbaren Energie ist daher im Anfangsstadium und, relativ zum tatsächlichen Marktanteil, medial überrepräsentiert.

In jedem Fall findet er global nur im geringen Umfang statt und wird durch zwei wesentliche Entwicklungen begünstigt: einen abnehmenden Energiebedarf von Industrienationen und der Ausbau von Kapazitäten erneuerbarer Energien in den USA und Deutschland. So hat die Europäische Union beispielsweise ihren Energieverbrauch zwischen 1990 und 2015 von ca. $6,9 \cdot 10^{18}$ J auf $6,6 \cdot 10^{18}$ J verringert. Zu dieser Verringerung trägt Deutschland alleine durch eine Verringerung von ca. $1,50 \cdot 10^{18}$ J auf $1,34 \cdot 10^{18}$ J eine Differenz von $1,6 \cdot 10^{18}$ J bei. (vgl. Abb. 2-2)

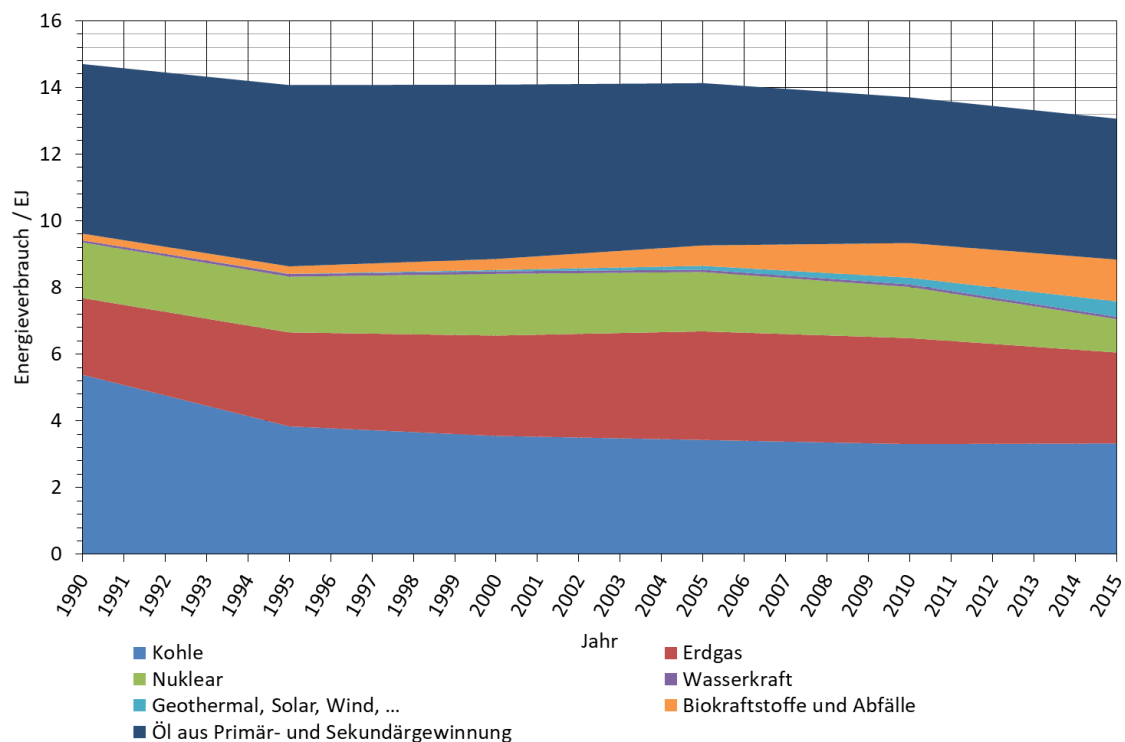


Abb. 2-2: Energiebedarf in Deutschland zwischen 1990 und 2015 in Abhängigkeit des primären Energieträgers. (International Energy Agency o. J.)

Die USA haben ebenfalls seit 2000 einen Abwärtstrend von $9,5 \cdot 10^{18}$ J in 2015 auf $9,1 \cdot 10^{18}$ J erreicht. Gleichzeitig bauen sowohl die USA als auch Deutschland Kapazitäten für erneuerbare Energien aus, auch wenn die USA ihre Energiewirtschaft zurzeit stark auf Erdgas umbauen. (International Energy Agency o. J.) Die tatsächliche derzeitige Bedeutung erneuerbarer Energie speist sich daher nur teilweise aus dem Aufbau von Kapazitäten. Ebenso wichtig wie der Aufbau dieser Kapazitäten sind hierbei statistische Effekte durch einen effizienteren Energieeinsatz.

Die Fragen der Wirtschaftlichkeit von Energieträgern und ihrer Versorgungssicherheit sind von kritischer Natur für nationale Entscheidungsträger. Die Preise und die Wahl von Energieträgern haben direkte und indirekte Folgen auf die Entwicklung von Preisen für Güter und Dienstleistungen. Zum einen fließen Energie- und Transportkosten unmittelbar in Preise für nahezu alle Güter und Dienstleistungen als variable Kosten ein. Zum anderen generiert die Beseitigung von Umweltfolgen durch Emissionen indirekte Kosten für Nationen. Fossile Energieträger sind darüber hinaus zwangsweise ein knappes, d.h. nicht erneuerbares, Gut. Ihre Emissionen, Kohlendioxid und Wasser, koppeln die Energiewirtschaft stark an die Emissionsbilanzen von Akteuren wie z. B. Staaten und Unternehmen. Eine zukunftsfähige Energiewirtschaft muss folglich in der Lage sein, einen wachsenden weltweiten Energieverbrauch infolge des Wachstums von Schwellenländern zu befriedigen als auch solche Nachteile nicht weiter zu verschärfen. Diese Herausforderung kann nur durch drastische Emissions-senkungen realisiert werden. Ein erster Schritt dazu war das 1997 ratifizierte Kyoto-Protokoll. Teilnehmende Industriestaaten verpflichteten sich hier zu einer Reduktion ihrer Emissionen um 5,2% für den Ziel-Zeitraum von 2008 bis 2012 gegenüber des Wertes von 1990. (Vereinte Nationen 1998) Als Nachfolge-Abkommen zum Kyoto-Protokoll einigten sich die Partner des Übereinkommens von Paris 2016 auf zwei wesentliche Emissionsgrenzen: Die Einhaltung einer mittleren globalen Erwärmung von maximal 1,5 K zu einer Eintrittswahrscheinlichkeit von 50% und die Einhaltung einer mittleren globalen Erwärmung von maximal 2 K zu einer Eintrittswahrscheinlichkeit von 66%. Zur Einhaltung dieser Ziele müssen ab 2020 jedes Jahrzehnt die bis dahin weltweit produzierten 40 Milliarden Tonnen CO₂ Emissionen um 10 Milliarden Tonnen reduziert werden. (Rockström et al. 2017)

Um solche Ziele einhalten zu können, müssen Energieträger betrachtet werden, deren Emissionsbilanz neutral oder negativ ist. Dazu muss ein Energieträger nicht zwangsweise andere Oxidationsprodukte als Treibhausgase wie Kohlendioxid aufweisen; das Wachstum im Bereich Biokraftstoffe stellt dies unter Beweis (vgl. Abb. 2-1). Biokraftstoffe und andere Energieträger aus Biomasse binden signifikante Mengen CO₂ durch ihren Wachstumsprozess als Biomasse. Ein entscheidender Nachteil ist jedoch, dass die gewünschte gravimetrische und volumetrische (chemische) Speicherkapazität dieser Energieträger durch technische, menschengemachte Umwandlungsprozesse wie Fermentation, Vergasung und Hydrolyse in einer Zeitspanne von Tagen realisiert wird – und nicht durch biologische oder geologische Prozesse in einer Zeitspanne von Jahrtausenden. Dementsprechend bewegen sich alternative Energieträger in einem Spannungsfeld aus reduzierten Lebensdauer-Emissionen pro Energieeinheit und einem höheren Energiebedarf zur Bereitstellung pro Energieeinheit gegenüber fossilen Brennstoffen.

Wäre dann Energie, z. B. in Form von Elektrizität, ubiquitär und günstig vorhanden, wäre es leicht, sich auf diesen Kompromiss einzulassen. Eine wesentliche Brückentechnologie dafür stellt Energie aus Solar- und Windenergie dar: Die Erzeugung von Elektrizität erfolgt nach der getätigten Investition und laufender Instandhaltung weitestgehend ohne die Zuführung von Roh- oder Betriebsstoffen. Ihre Leistungsabgabe ist hierbei an die jeweiligen Umweltbedingungen gebunden, sodass hier geographische und saisonale Faktoren eine erhebliche Rolle spielen. Netzbetreiber müssen jedoch ständig Verbrauch und Erzeugung abgleichen, um eine Versorgung mit Elektrizität bei konstanter Netzfrequenz zu gewährleisten. Ein störungsfreier Betrieb erfordert daher die Möglichkeit, elektrische Energie bei Produktionsspitzen zu speichern und bei Nachfragespitzen abzugeben.

Das Produktionsverhalten solcher Anlagen verläuft nämlich mitunter asymmetrisch zum Verbrauch. Diese Asymmetrie kann zum einen räumlich sein: So bringen Hochspannungs-Gleichstrom-Leitungen wie Südlink Elektrizität aus erneuerbaren Energien in Norddeutschland zu Verbrauchern in Süddeutschland. Eine flachere Topographie und eine geringere Besiedlungsdichte erlauben einen großflächigeren Aufbau von Wind- und Solarenergien. Die Asymmetrie kann jedoch auch zeitlich sein: Der Stromverbrauch privater Haushalte sinkt in der Regel im Sommer. Zu dieser Zeit erreichen aber auch Solaranlagen ihre maximale Auslastung.

Die Pufferung von elektrischer Energie erfolgt generell nur in geringem Umfang und vor allem in Pumpspeicherkraftwerken und Untergrundspeichern für Druckluft und Methan. Hier lassen sich Speicherkapazitäten in Größenordnungen von Tera- bis Petajoules erreichen. Die Versorgung einer naheliegenden Großstadt wäre so über Tage bis Wochen möglich. (Sternier 2014) Tatsächlich installiert sind jedoch in Deutschland beispielsweise nur 144 TJ Speicherkapazität durch Pumpspeicherkraftwerke vorhanden. Bis 2050 rechnet die Arbeitsgruppe um Eypasch mit einem gestiegenen Bedarf von 3.600 TJ an Speicherkapazitäten durch eine zunehmende Installation azyklischer Produktionskapazitäten von Elektrizität. (Eypasch et al. 2017) Die geographische Verfügbarkeit solcher Speichertechnologien ist jedoch begrenzt und zusätzlich mit Genehmigungshürden wie Anwohnerbeschwerden belastet. Die Verfügbarkeit von Energiespeichern in physikalischen oder chemischen Trägern ist durch die Kopplung von Energie-, Mobilitäts- und Materialwirtschaft enorm attraktiv. Ein solcher Energieträger, der sich für so eine Kopplung anbietet, ist Wasserstoff. Sein Oxidationsprodukt ist Wasser. Mit einem Heizwert als gravimetrische Speicherfähigkeit des Reinstoffs von 120 MJ/kg hat Wasserstoff den höchsten Heizwert unter den technisch relevanten Energieträgern, wie aus Abb. 2-3 ersichtlich ist. Dem hohen unteren Heizwert steht jedoch lediglich eine volumetrische Speicherfähigkeit von ca. 10,8 MJ/m³ gegenüber. (Dubbel et al. 2011)

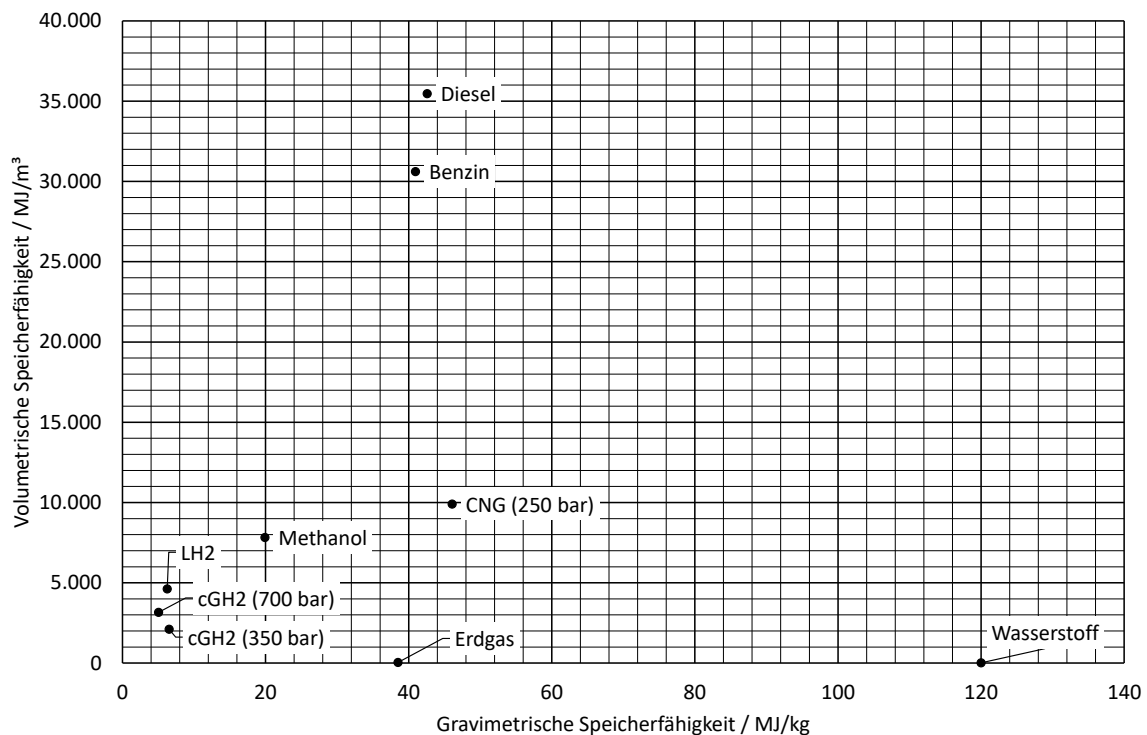


Abb. 2-3: Volumetrische Speicherfähigkeit in MJ/m^3 über der gravimetrischen Speicherfähigkeit in MJ/kg für eine Auswahl verschiedener reine Energieträger und ihre Speichertechnologien (Cerbe 2008; Dubbel et al. 2011; Hahne 2010; Hua et al. 2010; Kramer 2010; Methanex Corporation 2006; Press 2009).

Als Energieträger lässt sich Wasserstoff verfahrenstechnisch für die Erzeugung von Wärme, die Ver-
richtung mechanischer Arbeit mittels Verbrennung sowie für reversible Elektrolyse-Verfahren in
Brennstoffzellen nutzen. Solche Brennstoffzellen oxidieren Wasserstoff elektrochemisch und er-
zeugen dadurch Strom. Brennstoffzellen erreichen dabei höhere Wirkungsgrade als Verbrennungs-
motoren (Häussinger et al. 2011). Sie verlieren mit zunehmender Leistungsabgabe jedoch nahezu
linear an Wirkungsgrad. Während bei einer Leistungsabgabe von 10 – 40% der Nettoleistung einer
Brennstoffzelle der Wirkungsgrad aktuell ca. 60% beträgt, nimmt er für eine Leistungsabgabe von
40 – 100% proportional auf 45% ab. Typischerweise werden Brennstoffzellen daher mit einer Bat-
terie als Pufferspeicher versehen. Als Fahrzeuge nennt man diese Bauweise *Fuel Cell Hybrid Electric
Vehicle* (FCHEV) im Gegensatz zum *Fuel Cell Electric Vehicle* (FCEV) ohne einen solchen Pufferspei-
cher. (Hass et al. 2014) Verbrennungsmotoren für Wasserstoff, sog. *Hydrogen Internal Combustion
Engines* (HICE), erreichen dagegen zurzeit nur Wirkungsgrade von ca. 25 - 30% und müssen überdi-
mensioniert werden, da eine zu hohe Leistungsabgabe zur Bildung von Stickoxiden führt. (Yamada
und Mohamad 2010)

Die geringe Energiedichte von Wasserstoff erfordert leistungsfähige Speichertechniken, damit eine
ökonomische Speicherung wie im Maßstab von fossilen Energieträgern denkbar und somit eine
Versorgungssicherheit gewährleistet ist. Darüber hinaus ist Wasserstoff ein aussichtsreicher Kandi-
dat für sog. Power-To-Gas-Techniken, die überschüssige Elektrizität mittels Elektrolyse-Prozessen
zu Wasserstoff umwandeln und zwischenspeichern.

So spielen leistungsfähige Speichertechniken nicht nur eine Rolle für die Versorgungssicherheit, sondern auch für die Möglichkeit, Speicherkapazitäten in Zukunft auf das Elektrizitätsnetz auszuweiten. Im Folgenden werden der Stoff Wasserstoff, seine derzeitige Produktion und Verwendung sowie seine Speichertechniken dargestellt.

2.1 Thermodynamische Eigenschaften von Wasserstoff

Molekularer Wasserstoff (Summenformel H_2) ist ein farbloses, nicht-giftiges, geruchloses und geschmackloses Gas. Aufgrund seiner kleinen Molekülgröße und seiner geringen molaren Masse zeichnet es sich durch eine sehr geringe Dichte, eine hohe Diffusionsfähigkeit und eine hohe spez. Wärmekapazität aus. Es kommt in der Natur in zwei Isomeren mit unterschiedlichem Spin vor: ortho- und para-Wasserstoff, wobei o-Wasserstoff sich über die Zeit selbst von o- zu p-Wasserstoff umwandelt. Eine Übersicht über die Eigenschaften von p-Wasserstoff zu Standardbedingungen ist in Tab. 2-1 gegeben. (Lauermann et al. 2013) Im Folgenden wird der Begriff „Wasserstoff“ synonym für p-Wasserstoff verwendet.

Stoffwert	Formelzeichen	Einheit	Wert
Molare Masse	M	/ kg/mol	0,002
Kritischer Druck	p_c	/ bar	$1,32 \cdot 10^6$
Kritische Dichte	ρ_c	/ kg/m ³	30
Kritische Temperatur	T_c	/ K	33,2
Azentrischer Faktor	ω		-0,219
Schmelztemperatur	T_m	/ °C	-259,3
Schmelzenthalpie	$\Delta_m h$	/ J/kg	$5,81 \cdot 10^5$
Siedetemperatur	T_B	/ °C	-252,8
Dichte	ρ_G	/ kg/m ³	0,081
Dyn. Viskosität	η_G	/ Pas	$8,86 \cdot 10^{-6}$
Wärmeleitfähigkeit	λ_G	/ W/m/K	0,1807
Spez. Wärmekapazität	$c_{p,G}$	/ J/kg/K	$1,49 \cdot 10^5$

Tab. 2-1: Thermodynamische Eigenschaften von p-Wasserstoff zu Standardbedingungen von 298,15 K und 1 bar. (Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen 2013)

Ein wichtiger Unterschied zu anderen Gasen ist die Eigenschaft von Wasserstoff, dass seine Inversionstemperatur unterhalb der Umgebungstemperatur liegt: Die Inversionstemperatur bezeichnet das Verhalten von Gasen, sich bei einer isenthalpen Entspannung oberhalb dieser Temperatur zu erwärmen. Unterhalb dieser Inversionstemperatur kühlen sich Gase bei einer isenthalpen Entspannung ab. Dieses Phänomen wird Joule-Thomson-Effekt genannt. Die Inversionstemperatur in Abhängigkeit des Drucks ist in Abb. 2-4 dargestellt.

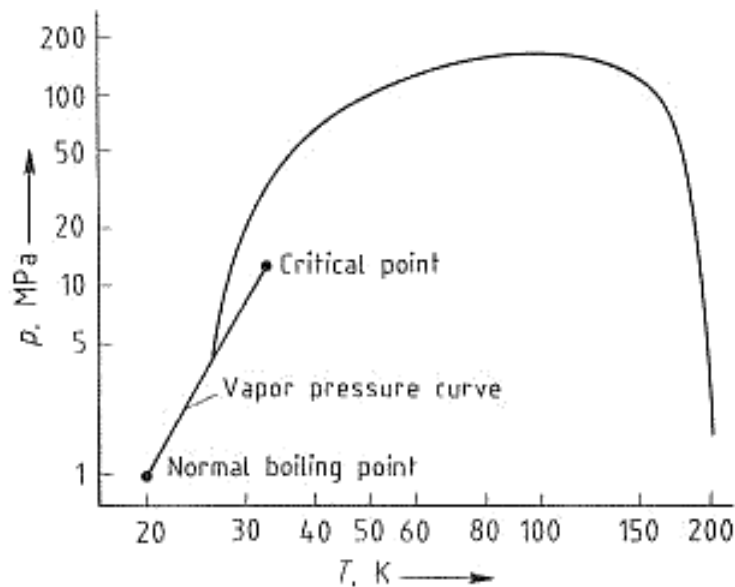


Abb. 2-4: Druck in MPa über der Inversionstemperatur in K von (p-)Wasserstoff mit der Dampfdruckkurve übereinandergelegt. (Lauermann et al. 2013)

Folglich muss bei Entspannungsvorgängen wie Druckverlusten, Entspannungsvorgängen in Armaturen oder Behältern, dem Be- und Entladen von Lagerbehältern sowie in Pufferspeichern von Wasserstoff-Verdichtern die steigende Temperatur des Gases berücksichtigt werden. Zwar hat Wasserstoff als Gas eine hervorragende Fähigkeit, Wärme zu speichern. Jedoch ist aufgrund seiner geringen Dichte trotzdem stets mit einer starken Temperaturänderung zu rechnen. Bei Bilanzen und Prozesssimulatoren muss daher überprüft werden, ob sie den Joule-Thomson-Effekt für Wasserstoff korrekt abbilden. Eine technische Lösung, um Gase mit negativem Joule-Thomson-Koeffizienten sicher zu lagern, ist die Lagerbehälter in einer Parallelschaltung anzuordnen. So werden Druckänderungen beim Entladen auf mehrere Behälter verteilt.

Aufgrund seiner geringen Molekülgröße und hohen Diffusionsfähigkeit stellt Wasserstoff auch eine besondere Herausforderung für Werkstoffe und insbesondere Stähle dar. Wasserstoff kann in die Matrizen von Stählen diffundieren. Dort kann es Korngrenzen aufreißen und Kohlenstoff abbinden, was zur Entkohlung dieser Stähle führt und ihre mechanischen Eigenschaften verschlechtert. Folglich werden für druckwasserstoffbeständige Stähle Legierungsmetalle hinzugegeben, die den Kohlenstoff abbinden. Geeignete Stähle für Druckwasserstoff-Anwendungen lassen sich in Abb. 2-5 ablesen.

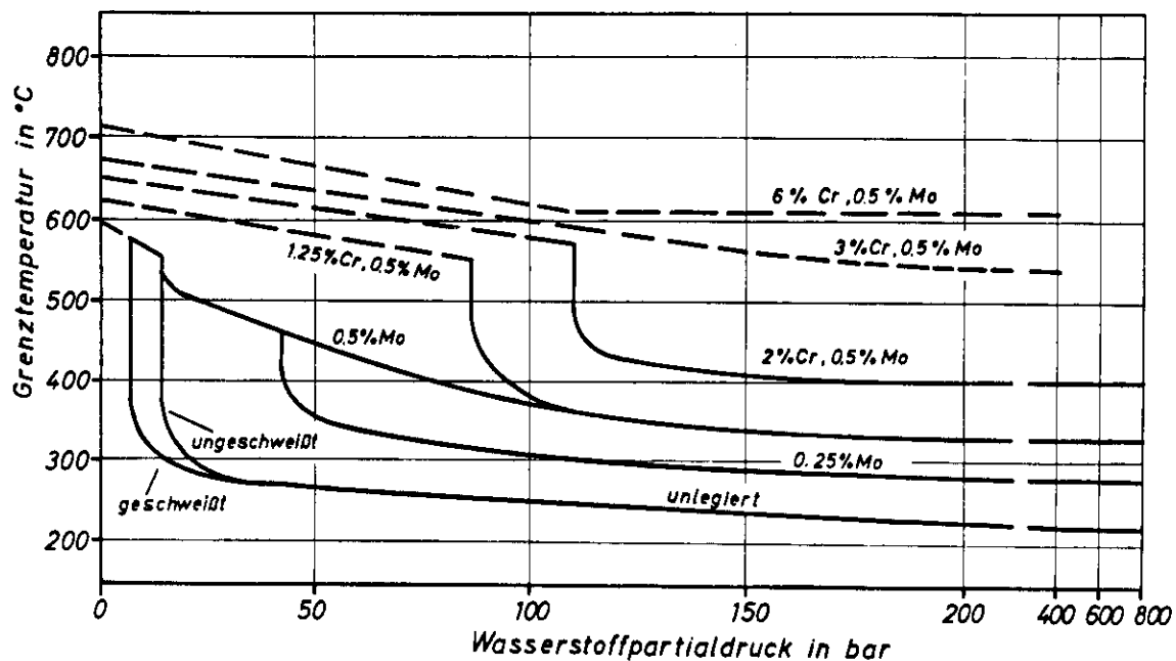


Abb. 2-5: Grenztemperatur in °C über dem Wasserstoffpartialdruck in bar für die Druckwasserstoff-Eignung verschiedener Stähle. Gestrichelte Linien stellen extrapolierte Verläufe dar. (Krause 1981)

Unlegierte Stähle sind folglich bei moderaten Temperaturen und hohen Drücken noch Druckwasserstoff-geeignet. Jedoch lassen sie im Gegensatz zu legierten Stählen mehr Diffusion des Wasserstoffs in sie und aus ihnen heraus zu. Daher müssen Anlagen aus unlegierten Stählen geeignete Maßnahmen zur Verhinderung explosionsfähiger Luft-Wasserstoff-Gemische treffen, z. B. durch die Einrichtung von Explosionszonen und eine ausreichende Belüftung der Anlagegebäude. Nach der ATEX-Richtlinie ist Wasserstoff ein explosionsfähiges Gas der Temperaturklasse 1 mit einer Entzündungstemperatur von 536 °C als obere Explosionsgrenze (Linde AG 2018).

2.2 Wasserstoff in der Industrie heute

Wasserstoff ist als Grundchemikalie eines der bedeutendsten Reduktionsmittel und wird in einer Vielzahl organischer und anorganischer Prozesse benötigt. 2007 waren circa 600 Milliarden Nm³ Wasserstoff pro Jahr als Produktionskapazitäten installiert. (Wawrzinek und Keller 2007) Davon entfielen 48% auf das Dampfreforming von Erdgas, 48% auf die Kohle- und Rohölvergasung zur Produktion von Synthesegas und lediglich 4% auf Elektrolyse-Prozesse. (Press 2009) Wasserstoff wird daher zurzeit beinahe ausschließlich aus fossilen Energieträgern gewonnen und die Bereitstellung von Wasserstoff mittels Elektrolyse-Prozessen befindet sich noch im Anfangsstadium. Da es sich beim Dampfreforming und der Vergasung von Kohle und Öl um Dehydrierungsprozesse von Kohlenwasserstoffen handelt, ist ein wesentliches Nebenprodukt solcher Prozesse Kohlendioxid. Die derzeitige Verbrauchsstruktur dieser Kapazitäten enthält aktuell keine Verwendung in der Energiewirtschaft. So verbrauchten allein die Ammoniakproduktion 54% und die chemische Industrie weitere 35% der weltweit installierten Kapazitäten im Jahr 2007. (Wawrzinek und Keller 2007)

Im Rahmen einer sog. Well-To-Tank-Metaanalyse ermittelte eine Arbeitsgruppe um Edwards den spezifischen Energiebedarf zur Bereitstellung sowie die Gesamt-Lebensdauer-Emissionen pro MJ verschiedener Energieträger für die Europäische Kommission. Well-To-Tank-Analysen betrachten hierbei die Material- und Energiebilanzen von Energieträgern für Gewinnung, Transport, Lagerung (z. B. Zwischenlager), Verarbeitung (z. B. Entfeuchtung, Entschwefelung), Distribution, Transport und Lagerung (z. B. Tanklager) pro Energieeinheit. In Abhängigkeit von der Versorgungsstruktur und der Prozesse werden hierbei unterschiedliche Szenarien betrachtet. Insbesondere Wasserstoff ist hierbei ein Sonderfall, da ein erheblicher Teil der Kapazitäten sog. „off-purpose“-Wasserstoff ist. Das heißt, es handelt sich um Prozesse, die nicht gezielt Wasserstoff produzieren, aber vertreiben.

Die Arbeitsgruppe ermittelte, dass die Bereitstellung von Wasserstoff aus Elektrolyse-Prozessen mit Elektrizität aus dem EU-Strommix (48% Nicht-Fossil, 31% Kohle, 21% Erdgas) ca. 3,9 MJ/MJ als Energiebedarf zur Bereitstellung benötigt und 225 g CO₂eq/MJ als Lebensdauer-Emissionen generiert. Dem gegenüber benötigt die Bereitstellung von Erdgas aus Russland per Pipeline in die Europäische Union lediglich bis zu 0,3 MJ/MJ und emittiert über seine Lebensdauer nur 77 g CO₂eq/MJ. Die Massenangabe in CO₂eq ist eine Aussage über das relative Treibhauspotential aller anfallenden Emissionen als fiktive Masse Kohlendioxid mit äquivalentem Treibhauspotential. So generiert die Emission von Methan, z. B. durch Viehzucht, ein Kohlendioxid-Äquivalent von 28 g CO₂eq über 100 Jahre nach dem Berechnungsverfahren des UN-Weltklimarats. (Edwards 2014)

Ein Mangel an Kapazitäten erneuerbarer elektrischer Energie ist ein wesentliches technisches Hindernis für den Ausbau der Kapazitäten für Wasserstoff aus effizienteren Elektrolyse-Prozessen. Ein Mangel an effizienten Speichertechniken für Elektrizität ist ein Hindernis für Elektrizität aus erneuerbaren Energien. Die Forschung an leistungsfähigen Speichertechniken für Wasserstoff setzt genau hier an.

2.3 Speichertechniken von Wasserstoff

Die Techniken zur Speicherung von Wasserstoff lassen sich drei wesentliche Kategorien einteilen: physikalische, sorptive und chemische Wasserstoffspeicher. Ihre Leistungsfähigkeit und ihr Reifegrad werden dabei insbesondere an Kennzahlen des US-amerikanischen Department of Energy bewertet. Das Office of Energy Efficiency & Renewable Energy, Fuel Cell Technologies Office des U.S. Department of Energy erstellt seit den 2000er-Jahren in 5-Jahres-Intervallen Technologie-Übersichten und -Roadmaps zur Produktion, Distribution und Speicherung von Wasserstoff.

Die Forschung hat die vollständige Transformation des Kraftfahrzeug-Sektors hin zu FCEVs als Ziel. Aktuelle Ansätze konzentrieren sich dabei auf die mobile Energieversorgung, stationäre unterbrechungsfreie Stromversorgung (z. B. im Infrastruktur-Bereich), Kraftfahrzeuge und Spezialfahrzeuge wie Flurfahrzeuge. Die Referenz-Designs für Behälter liegen daher zwischen 5 und 13 kg Wasserstoff, da dies als eine Tankladung für eine Reichweite von 500 km angenommen wird. Die aktuell gesetzten Meilensteine für die Jahre 2015, 2020 und das endgültige Ziel sind in Tab. 2-2 dargestellt.

Kennzahl	Massenanteil H ₂	Gravimetrische Speicherfähigkeit	Volumetrische Speicherfähigkeit	Spezifischer Preis zur Bereitstellung
	/ gew-%	/ MJ/kg	/ MJ/m ³	/ \$/t _{H2}
Ziel 2015	2,0	2,5	3.600	3.000.000
Ziel 2020	5,5	6,5	4.680	333.000
Endziel	7,5	9	8.280	266.000

Tab. 2-2: Meilensteine für Wasserstoff-Speichertechnologien des U.S. Department of Energy. (U.S. Department of Energy 2015)

Die gravimetrischen und volumetrischen Angaben sind dabei für physikalische Speicher auf das Behälter-Gewicht und -Volumen bezogen. Für sorptive und chemische Speicher beziehen sich die Angaben auf die Masse und das Volumen an benötigtem Trägermedium. Der spezifische Preis bezieht sich auf die Gesamtproduktionskosten für die Bereitstellung pro Jahrestonne Wasserstoff. Da Wasserstoff häufig nur einen Massenanteil von 5 - 10 gew-% bei den meisten Speichertechnologien hat, ergeben sich verhältnismäßig hohe spezifische Preise.

Verglichen mit verfügbaren, aber knappen fossilen Energieträgern wirken diese Zahlen dabei keineswegs ehrgeizig, jedoch erreichen die meisten Speichersysteme diese Ziele aktuell nicht. Sowohl physikalische, sorptive und chemische Verfahren scheitern teilweise an diesen Meilensteinen. Für die Bewertung der Technologien werden vereinheitlichte Auslegungen der Behälter und der relevanten Prozesseinheiten (wie z. B. Wärmeübertrager, Pumpen über die zugeführte hydraulische Leistung, Verdichter über die Verdichtungsarbeit) zugrunde gelegt. So führt typischerweise eine Verkettung der physikalischen Nachteile von Wasserstoff mit des jeweiligen Ansatzes der Speichertechnologie zu einer unterlegenen Technik. Wesentliche Nachteile von Wasserstoff als Energieträger sind seine zuvor erwähnte extrem geringe Dichte von 0,09 kg/m³ bei 25 °C und 1 bar, seine geringen van-de-Waals-Wechselwirkungen und sein geringer Siedepunkt von 21,2 K. Eine Technologie-Übersicht ist in Abb. 2-6 gegeben. So zeigt bereits die Achsenskalierung in Abb. 2-6 im Vergleich mit Abb. 2-3, dass bei der Speicherung von Wasserstoff zurzeit mit ca. vier Mal mehr Speichervolumen und -masse für dieselbe Energiemenge gerechnet werden muss.

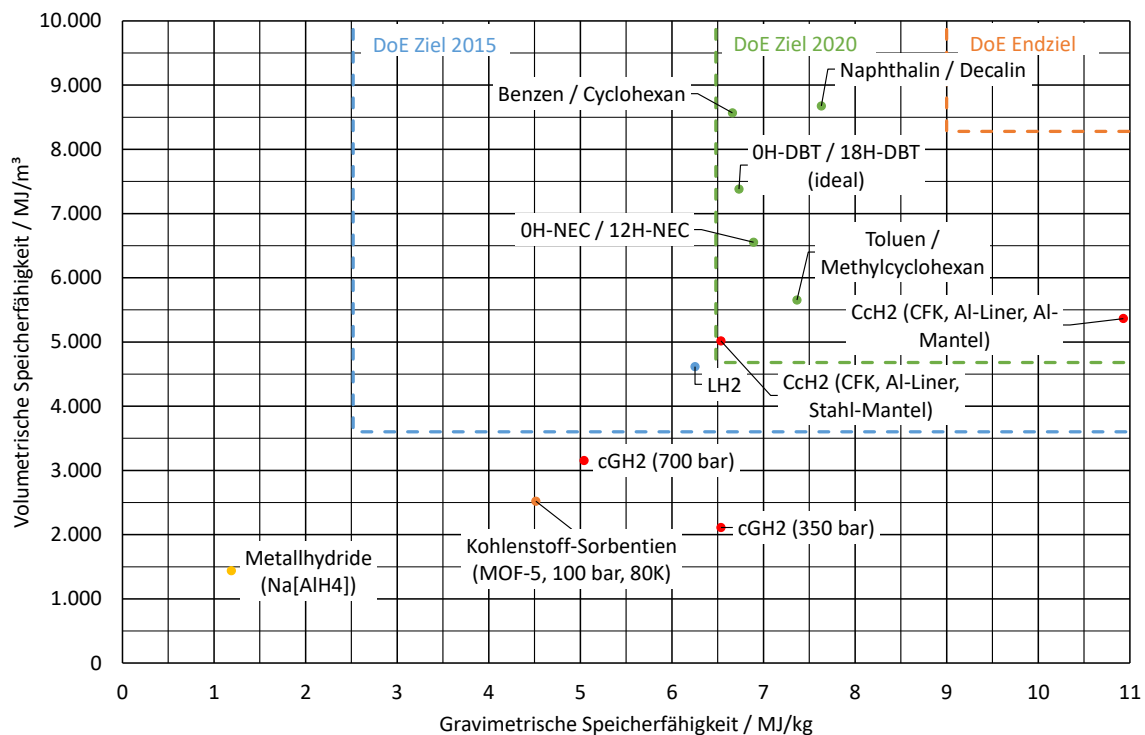


Abb. 2-6: Volumetrische Speicherkapazität in MJ/m^3 über der gravimetrischen Speicherkapazität in MJ/kg für eine Auswahl verschiedener Wasserstoff-Speichertechnologien (Ahluwalia et al. 2010; Bourane et al. 2016; Hua et al. 2010; Müller et al. 2013; Press 2009). Physikalische Speicher in rot, sorptive Speicher in orange, Hydride in gelb und LOHCs in grün.

In der verwiesenen Literatur angegebene Kennzahlen sind dabei stets zu hinterfragen und gegenzurechnen. Manche Autoren geben im Gegensatz zum U.S. Department of Energy den Brennwert anstatt des Heizwertes an. Wieder andere Autoren beziehen die volumetrischen Speicherkapazitäten verschiedener Speichertechnologien auf den Zustand der Phase. Für einen Technologievergleich ist dies nicht zweckmäßig. Volumetrische Angaben sind typischerweise in kWh/L gemacht, da so die Achsenskalierung um den Faktor 3.600 kleiner ist als in einer SI-konformen Angabe wie MJ/m^3 . Im Folgenden werden die grundsätzlichen Mechanismen einer Auswahl dieser Speichertechnologien vorgestellt.

2.3.1 Physikalische Wasserstoffspeicher

Physikalische Speichertechniken nutzen physikalische Prozesse wie Verdichtung und Kondensation für eine ökonomische Speicherung von Wasserstoff. Eine Übersicht ist in Tab. 2-3 gegeben. Stationäre Systeme zur Speicherung von cGH2 sind typischerweise für 150 oder 300 bar ausgelegt (Klebanoff 2012). Systeme für Kraftfahrzeug-Anwendungen verwenden dank kleinerer Behälter-Durchmesser Betriebsdrücke von 350 oder 700 bar. Das System ist bei diesen Drücken stark nicht-ideal. Während die Dichte-Abweichung vom idealen Gasgesetz verglichen mit Messwerten bei 300 bar erst -20% beträgt, nimmt diese bei 600 bar auf -30% zu (Chen et al. 2010).

Ein Standard-Design für mobilen Anwendungen ist der Type IV-Behälter. Er besteht aus kohlenstoff-faserverstärktem Kunststoff mit einem Liner aus HDPE. Das Behältersystem ist auf eine Speicherkapazität von 5,6 kg Wasserstoff ausgelegt. Die Angabe für die gravimetrische und volumetrische Speicherfähigkeit berücksichtigt dabei nicht die verrichtete Verdichtungsarbeit, sondern nur den gravimetrischen und volumetrischen Anteil des Wasserstoffs am Behältergewicht und -volumen. Für die Speicherung als cGH₂ werden ca. 10,4 MJ/kg_{H₂} elektrische Energie für eine Verdichtung auf 350 bar und 13,3 MJ/kg_{H₂} für die Verdichtung auf 700 bar benötigt. (Hua et al. 2010) Eine höhere Verdichtung macht aufgrund des zunehmend flacheren Verlaufs der Isobaren jenseits von 700 bar jedoch kaum noch Sinn (ILK Dresden 2015). Die Technologie ist zwar nicht besonders leistungsfähig, sie wird aber bereits im öffentlichen Nahverkehr, in Personen-Kraftfahrzeugen und in Kleinanlagen in Pilotprojekten realisiert.

Die Verflüssigung von Wasserstoff mittels Kondensation zu tiefkalten Temperaturen von -253 °C ist eine weitere Variante, Wasserstoff ökonomisch zu speichern. LH₂ erreicht dabei höhere gravimetrische und volumetrische Speicherfähigkeiten als cGH₂-Verfahren. Die Kennzahlen werden in der Literatur häufig als Spanne angegeben, da nach einem als „Ruhezustand“ (*dormancy*) bezeichneten Zeitraum, Wasserstoff durch langsame Wärmezufuhr von außen zu verdampfen beginnt. Bei einem Druck von ca. 10 bar muss dann der Speicher entspannt werden. Die Abdampftrate beträgt hier ca. 0,3 – 3 gew-% des Behälterinhaltes pro Tag (Obesser 2016). Somit ergibt sich bei diesem Speicherverfahren ein ständiger Verlust infolge der fehlenden Tieftemperaturfestigkeit der Behältertechnologie. Kommerziell umgesetzt wurde diese Verfahren für den BMW Hydrogen 7, welcher Benzin oder Wasserstoff verbrennen kann. Das Konzept muss aber weitestgehend als gescheitert angesehen werden, da geeignete Behältertechnologien nicht existierten und der Behälterinhalt sich in zehn bis zwölf Tagen vollständig verflüchtigte ("Road Testing BMW's Hydrogen 7" 2006). Ein japanisches LH₂-Terminal soll 2020 für die Olympischen Spiele in Tokyo in Betrieb gehen. (Gryndzieluk 2018)

Eine Mischform beider Speichertechniken stellt tiefkalter, bei ca. 20 K und 350 bar gelagerter Wasserstoff (*Cryo-compressed Hydrogen*, CcH₂) dar. CcH₂ vereint somit die Druck- und Tieftemperaturfestigkeit der Behälter-Designs von cGH₂ und LH₂, um einen höheren zulässigen Betriebsdruck und dadurch geringere Abdampfverluste zu realisieren. Abdampfraten liegen hierbei in Abhängigkeit des Füllstandes zwischen 0,2 und 1,6 g/h/kg H₂ von einem teilweise geleerten bzw. vollen Behälter. So verliert ein 85% gefüllter Modell-Behälter mit 5,6 kg CcH₂ nach 50 Betriebsstunden zunächst bis zu 0,7 g/h/kg H₂ (0,017 gew-% pro Tag). Nach 1.500 Betriebsstunden fällt dieser Wert jedoch unter 0,4 g/h/kg H₂ (0,01 gew-% pro Tag). Somit liegen die Abdampfraten deutlich niedriger als bei LH₂-Technologien. (Ahluwalia et al. 2010) Ein typisches Behälter-Design stellt hierbei der LLNL Gen3-Behälter dar. Er besteht aus einem Außenmantel aus Stahl, einer Vakuumisolierung, einem Innenmantel aus CFK und einem Liner aus Aluminium (Aceves et al. 2010). Für ein Modell mit einem Außenmantel aus Aluminium lässt sich das Gewicht des Außenmantels zu höheren Materialkosten drastisch reduzieren (vgl. Abb. 2-6). Grundsätzlich ist CcH₂ die einzige physikalische Speichertechnologie, die das Ziel des U.S. Departments of Energy für 2020 erreicht und der noch signifikante Leistungssteigerungen zugetraut werden.

Speichertechnologie	Massenan- teil H ₂	Speicher- dichte	Gravimetrische Speicherfähigkeit	Volumetrische Speicherfähigkeit
	/ gew-%	/ kg/m ³	/ MJ/kg	/ MJ/m ³
cGH2 (350 bar)	5,5%	17,6	6,5	2.110
cGH2 (700 bar)	5,2%	26,3	5,0	3.160
LH2	5,3%	38,5	6,3	4.620
CcH2 (CFK, Al-Liner, Stahl-Mantel)	5,5%	41,8	6,5	5.020
CcH2 (CFK, Al-Liner, Al-Mantel)	9,2%	44,7	11,0	5.360

Tab. 2-3: Kennzahlen physikalischer Wasserstoff-Speichertechnologien

2.3.2 Sorptive Wasserstoffspeicher

Sorptive Wasserstoffspeicher bedienen sich der reversiblen Adsorption von Wasserstoff. Die Prozesse finden hierbei meist unterhalb von 100 K aufgrund des geringen Siedepunktes und der geringen van-der-Waals-Wechselwirkungen, die Wasserstoff ausübt, statt. Für die reine Physisorption werden hierbei hochporöse Materialien mit großen spezifischen Oberflächen zwischen 2.500 und 3.000 m²/g verwendet. (Obesser 2016) Die Adsorptionseenthalpien liegen dabei zwischen 5 – 10 kJ/mol (Chahine und Benard 1998). Zurzeit erforschte Trägermaterialien sind hierbei sowohl anorganische Träger wie Zeolithe, Aktivkohle, Kohlenstoff-Nanostrukturen als auch metall-organische Gerüste (*metal-organic frameworks*, MOFs). Solche MOFs bilden in sich einen eigenen Themenkomplex mit einer Vielzahl potenzieller Materialien. Als tiefkalte Anwendung und in Verbindung mit der geringen Adsorptionseenthalpie sind jedoch auch bei dieser Speichertechnologie Abdampfung sowie die geringe gravimetrische und volumetrische Speicherfähigkeit Forschungsgegenstand. (Simpson 2010) Der speicherbare Massenanteil Wasserstoff liegt typischerweise zwischen 1 und 3 gew-%, die Speicherdichte zwischen 10 und 20 kg/m³ (Bourane et al. 2016). Wesentliche Zielkonflikte ergeben sich im Verhältnis von spezifischer Oberfläche zu Gewicht: komplexe Gerüstmoleküle, die mehrere Bindungsstellen pro elementaren oder molekularen Wasserstoff anbieten, benötigen hohe Packungsdichten, um die gewünschte spezifische Oberfläche zu erreichen. Dies wiederum führt aber zu sterischer Hinderung nicht-adsorbierter Wasserstoff-Moleküle. Ein weiteres Forschungsziel ist daher, die Bindungsenergie mittels Stabilisator-Molekülen zu erhöhen. (Simpson 2010)

2.3.3 Chemische Wasserstoffspeicher

Chemische Wasserstoffspeicher machen sich die Bindungsenergie von Wasserstoff zunutze. Im Wesentlichen kann man hier zwischen Metallhydriden und organischen Trägern unterscheiden. Komplexe Metall-Borhydride wie LiBH₄ erreichen hierbei theoretische Massenanteile von 18 gew-% Wasserstoff. Typischerweise sind jedoch deutlich extremere Prozessbedingungen nötig, als dies bei organischen Hydrierungen der Fall ist. So benötigt Magnesium-Borhydrid zur Hydrierung 400 – 500 °C und 800 – 950 bar Wasserstoff-Partialdruck. Die Forschung setzt hier an, Hilfsstoffe zur Herabsetzung der Aktivierungsenergie zu finden. Nanoporöse Metallhydride kombinieren darüber hinaus physisorptive und chemische Bindungsverfahren. Für manche Metallhydride wie LiAlH₄ ist die Reversibilität der Reaktion jedoch noch nicht bekannt. (Bourane et al. 2016) Die Forschung konzentriert sich hierbei auf Natrium-, Lithium-, Bor- und Aluminium-basierte Materialien.

Insbesondere Amminboran (BH_3N), Amminboran-Komplexe und Bornitride generell sind Gegenstand der Forschung, da sie einen Massenanteil von 8,5 gew-% Wasserstoff theoretisch zulassen. (Kim et al. 2011)

Eine weitere, bedeutende Speichertechnologie stellen flüssige organische Wasserstoff-Trägermoleküle dar. Diese werden im Folgenden betrachtet.

2.4 Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC)

Die Idee hinter LOHCs beruht vor allem auf der jahrzehntelangen Erfahrung, Stoffe chemisch zu hydrieren und dehydrieren. Der Ansatz, dies reversibel geschehen zu lassen, ist jedoch neu. LOHCs sind mit die aussichtsreichsten Kandidaten, Wasserstoff zu speichern. Als organische Flüssigkeiten haben sie typische Dichten von 800 bis 1.200 kg/m^3 . Ihre gravimetrische Speicherfähigkeit liegt meist zwischen 5 und 10 gew-% (vgl. Abb. 2-6). Sie werden im Kreisprozess nicht verbraucht und können idealerweise über viele Zyklen verwendet werden. Zurzeit sind die Angaben in Abb. 2-6 jedoch noch etwas zu hoch angegeben: Die angegebenen Kennzahlen berücksichtigen noch nicht das Behältergewicht und -volumen, den letztendlich realisierten Umsatz zu gegebener Temperatur und Verweilzeit sowie andere Verluste. Die Lagerung kann im Idealfall bei Raumtemperatur und über einige 1.000 Stunden geschehen. Ihr Gefahrenpotenzial ist für den dehydrierten Träger oft gut untersucht, da es sich häufig um Standard-Chemikalien handelt. Der dehydrierte Träger wird in der Nomenklatur häufig als Akronym abgekürzt und mit dem Präfix „OH-“ versehen, um den Hydrierungszustand erkennbar zu machen.

Die Hydrierung findet für Kohlenwasserstoffe meist zwischen 20 – 50 bar Wasserstoff-Partialdruck und 160 – 200 °C über Katalysatoren wie Nickel, Palladium, Platin, Rhodium und Ruthenium statt. Einer der bekanntesten Hydrierungs-Katalysatoren stellt Raney-Nickel für die Gasphasen-Hydrierung von Benzen dar. Die Reaktion kann wahlweise in drei Phasen in einer Gas-Flüssig-Feststoff- oder einer Gas-Gas-Feststoff-Reaktion über einem Katalysatorbett erfolgen. Für drei-Phasen-Reaktionen sind intensiver Stoffkontakt durch die Bereitstellung großer Grenzflächen entscheidend: begaste Rührwerksbehälter mit in der Flüssigphase suspendiertem Katalysator, Rieselbettreaktoren, Blasensäulenreaktoren und Dreiphasen-Wirbelschichtreaktoren sind mögliche Bauweisen. (Sanfilippo und Rylander 2009) Da H_2 eine sehr energetische Verbindung darstellt, sind Hydrierungen stark exotherm. Diese Reaktionsenthalpien werden speziell für LOHCs auf jedes gespeicherte Mol H_2 bezogen. Dies erlaubt einen Vergleich verschiedener LOHCs unabhängig von ihrer Stöchiometrie. Das für die Reaktion benötigte H_2 kann beispielsweise durch angeschlossene Elektrolyse-Prozesse bereitgestellt werden. Die Exothermie der Hydrierung erlaubt eine Möglichkeit zur Bereitstellung von Wärme als Betriebsmittel. Den hydrierten Träger bezeichnet man analog zum dehydrierten Träger mit dem Präfix „XH-“, wobei X hier für die Anzahl Moleküle elementaren Wasserstoffs steht.

Insbesondere zu den hydrierten Trägern sind meist kaum publizierte Angaben vorhanden. Zur Charakterisierung des Reaktionssystems müssen daher meist tabellierte (z. B. NIST Webbook) oder berechnete (z. B. durch die Gruppenbeitragsmethode nach Joback oder UNIFAC) Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H$ und freie Standardbildungsenthalpien $\Delta_f G$ als Ausgangswerte genommen werden. Die Standardbildungsenthalpie der dehydrierten Träger ist dabei positiv und die der hydrierten Träger negativ. So ist schon thermodynamisch ersichtlich, dass die Hydrierung zu einer niedrigeren Temperatur als die Dehydrierung stattfindet und zu gegebener Temperatur ins andere Reaktionsregime umschlägt.

Darüber hinaus folgen die Reaktionen mit einer Flüssig- und einer Gasphase dem Prinzip des kleinsten Zwangs: hohe Drücke verschieben das chemische Gleichgewicht hin zur Hydrierung; kleine Drücke hin zur Dehydrierung. Mithilfe der Standardbildungsenthalpien und der freien Standardbildungsenthalpien kann dann anhand der Stöchiometrie die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ und die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ ermittelt werden:

$$\Delta_R H = \sum v_i \Delta_F H_i \quad (Gl. 2-1)$$

Der Faktor v_i bezeichnet hierbei den stöchiometrischen Faktor der Komponente i . Die Enthalpiegrößen werden ebenfalls auf die Komponente i bezogen. Für den Spezialfall der Hydrierung und Dehydrierung ist diese Berechnung leichter, da die Bildungsenthalpie und die freie Bildungsenthalpie von Wasserstoff als Referenzwert 0 ist. Analog zur Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ lässt sich die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ berechnen:

$$\Delta_R G = \sum v_j \Delta_F G_j \quad (Gl. 2-2)$$

Aus diesen beiden Werten und der Bezugstemperatur 298,15 K lässt sich dann die Reaktionsentropie $\Delta_R S$ berechnen:

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \Delta_R S \leftrightarrow \Delta_R S = -\frac{\Delta_R G - \Delta_R H}{T} \quad (Gl. 2-3)$$

Nimmt man die Reaktionsentropie als isotherm an, lässt sich so das Gleichgewicht des Reaktionssystems über eine Temperaturspanne charakterisieren. Insbesondere für den Spezialfall $\Delta_R G = 0$ ist dadurch eine Näherung für die Umschlagstemperatur T_{rev} zwischen Hydrierung und Dehydrierung gegeben:

$$\Delta_R G = 0 \leftrightarrow T_{rev} = \frac{\Delta_R H}{\Delta_R S} \quad (Gl. 2-4)$$

In diesem Fall beträgt die Gleichgewichtskonstante $K(T)$ 1. Aus der Beziehung zwischen freier Standardbildungsenthalpie und Gleichgewichtskonstante kann die Gleichgewichtskonstante bei 298,15 K berechnet werden.

$$\ln(K(298,15 \text{ K})) = -\frac{\Delta_R G}{RT} \leftrightarrow K(298,15 \text{ K}) = \exp\left(-\frac{\Delta_R G}{RT}\right) \quad (Gl. 2-5)$$

Mithilfe der van't-Hoff'schen Gleichung bei einer als isotherm angenommenen Reaktionsenthalpie lässt sich dann aus diesen einfachen thermodynamischen Überlegungen eine Näherung für die Gleichgewichtskonstante bestimmen. So lässt sich die temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante $K(T)$ über ein Temperaturintervall bestimmen.

$$\begin{aligned} \ln(K(T)) &= \ln(K(298,15 \text{ K})) - \frac{\Delta_R H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15 \text{ K}} \right) \leftrightarrow \\ K(T) &= K(298,15 \text{ K}) \cdot \exp \left[-\frac{\Delta_R H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15 \text{ K}} \right) \right] \end{aligned} \quad (Gl. 2-6)$$

Da es sich bei LOHCs um organische Kohlenwasserstoffe handelt, ist ihre thermische Stabilität begrenzt. Zwischen 280 – 300 °C fangen die meisten aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffe zu pyrolysieren an. Die Gleichungen (Gl. 2-1) bis (Gl. 2-6) sind daher wichtige Werkzeuge zur Entscheidung, ob die Umschlagtemperatur T_{rev} einen ausreichenden Abstand zu Pyrolyse-Prozessen hat.

In den meisten Fällen sind die hydrierten Träger thermodynamisch deutlich stabiler als die dehydrierten Träger. Folglich findet die Dehydrierung zu deutlich höheren Temperaturen zwischen 260 und 300 °C statt. Der Druck ist hierbei geringer und liegt zwischen 1 – 5 bar. Dazu muss die bei der Hydrierung abgeführte Wärme bei der endothermen Dehydrierung wieder zugeführt werden. Da das Reaktionsgleichgewicht für die Dehydrierung der meisten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe bei diesen Temperaturen zunehmend abflacht, hat die Temperatur einen geringeren Einfluss auf den Umsatz der Dehydrierung und ist zudem nach oben durch die thermische Stabilität der Komponenten begrenzt. Darüber hinaus gibt es ein signifikantes Stofftransport-Problem. Durch die extrem geringe Dichte von Wasserstoff und dem geringen Betriebsdruck ist es technisch deutlich schwieriger, die Flüssigphase in engem Kontakt mit dem Katalysator zu halten. Für die Dehydrierung kommen Katalysatoren wie Platin, Palladium und Rhenium infrage. Reaktoren müssen hier umgekehrt zur Hydrierung arbeiten: Wasserstoff muss zügig aus dem System entfernt werden. Insbesondere Flüssigphasen-Reaktoren wie begaste Rührwerksbehälter erlauben geringere Betriebstemperaturen durch geringere Betriebsdrücke und werden für einige thermisch empfindliche Stoffe genutzt. (Sanfilippo und Rylander 2009)

Am Beispiel von Dibenzyltoluen (Handelsname Marlotherm SH) als zweifach benzyliertes Toluol ist ein solcher Kreislauf in Abb. 2-7 dargestellt:

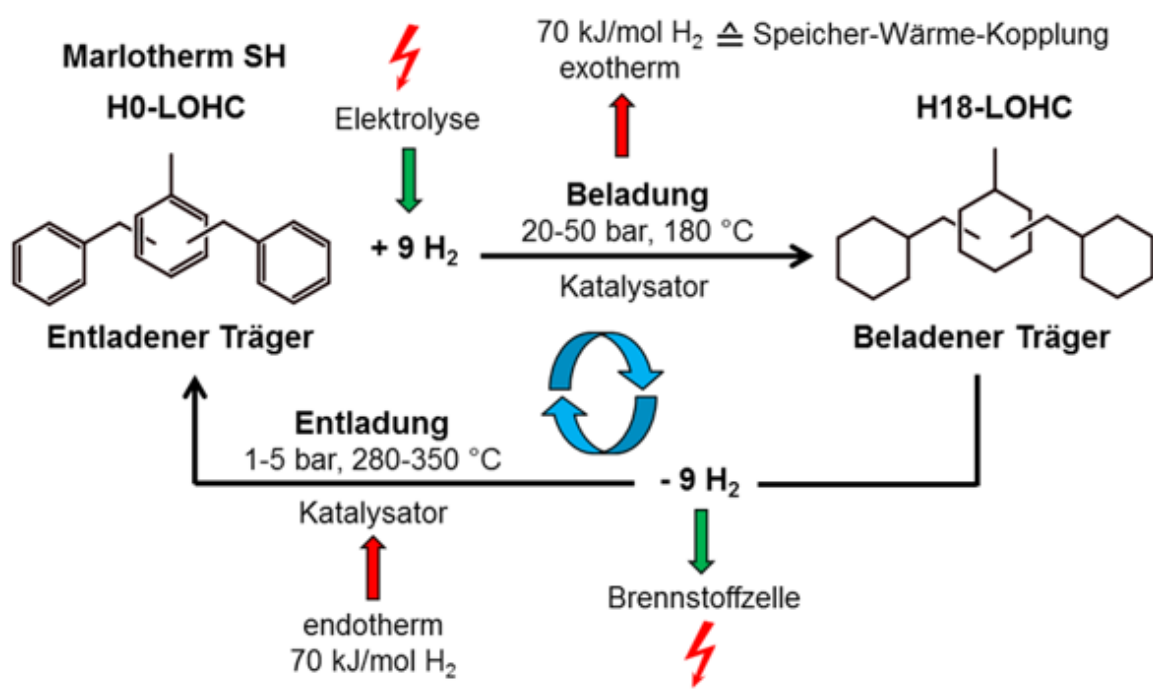


Abb. 2-7: Reversibler LOHC-Kreislauf am Beispiel von Dibenzyltoluen (vgl. Abb. 8-1). (Bavarian Hydrogen Center 2015)

Der entladene Träger Dibenzyltoluen (OH-DBT) wird mittels Wasserstoff aus erneuerbaren Quellen bei 20 – 50 bar Druck und 180 °C über einem Katalysator hydriert. Die anfallende Reaktionsenthalpie kann als Wärmequelle entweder innerhalb der Anlage energieintegriert oder als Nahwärme weiterverwendet werden. Der beladene Träger Perhydro-Dibenzyltoluen (18H-DBT) kann dann verteilt und gespeichert werden. Bei Bedarf kann dieser Träger dann bei geringen Drücken von 1 bis 5 bar und Temperaturen zwischen 280 bis 350 °C über einem Katalysator dehydriert werden. Dafür muss die zuvor abgeführte Reaktionsenthalpie für die endotherme Dehydrierung nun zugeführt werden. Der freiwerdende Wasserstoff kann dann Brennstoffzellen zur Produktion von Elektrizität zugeführt werden. Am Ende des Kreislaufs steht dann wieder der dehydrierte Träger, das Edukt OH-DBT.

Die spezifische Reaktionsenthalpie pro Mol H_2 ist dabei ein wichtiger Hinweis auf die Stabilität einer Komponente. Eine hohe spezifische Reaktionsenthalpie bei der Hydrierung von $-60 \text{ kJ/mol } H_2$ weist generell auf eine stabile Verbindung hin. Dies wiederum erlaubt Rückschlüsse auf das Verhalten bei Kontakt mit Luft-Sauerstoff und thermischer Belastung. Die spezifische Reaktionsenthalpie ist darüber hinaus eine bedeutende Angabe für die auszukoppelnde bzw. zuzuführende Energiemenge und erlaubt einen Vergleich der vorhandenen Bindungsenergien. Dem gegenüber stehen eine höhere Reaktionstemperatur und damit steigende Betriebskosten. Wesentliche Forschungsziele im Bereich der LOHCs sind daher:

- Minimierung der Katalysatormenge, insb. für die Dehydrierung. Die zuvor erwähnten Katalysatoren sind Edelmetalle der Platingruppe und dementsprechend teuer. So betrug der Platinpreis am 08.02.2019 ca. 22.570 €/kg. (finanzen.net GmbH 2019b)
- Sicherstellen der thermischen und Langzeit-Stabilität. Hydrierung und Dehydrierung sind zwar gut untersuchte Prozessschritte im Einzelnen. Diese Prozessschritte durchläuft eine Komponente jedoch typischerweise nur einmal und nur in eine Richtung. Darüber hinaus sollte die Unempfindlichkeit gegen Sauerstoff aus der Luft für die Langzeit-Lagerung sichergestellt sein.
- Herabsenken der Dehydrierungstemperaturen durch aktivere Katalysatoren. Die Bereitstellung von Temperaturen höher als 200 °C kann beispielsweise nicht mehr durch gängige Betriebsmittel wie 16 bar Dampf geleistet werden. Eine Herabsenkung der Betriebstemperatur ist eine direkte Betriebskosten-Ersparnis.
- Reaktor-Designs für die Dehydrierung zur Lösung von Stofftransport-Problemen.
- Entwicklung und Erprobung nicht-aromatischer Stoffsysteeme. Einfach-Heterocyclen wie N-Ethylcarbazol, Zweifach-Bornitrid-Heterocyclen wie Azaborin und andere aliphatische Kohlenwasserstoffe lassen sich als Nicht-Aromaten leichter hydrieren und dehydrieren als Aromaten (vgl. Kap. 3).

3 Stoff- und Reaktorsysteme für die Verwendung als LOHC

Eine wesentliche Rolle für Wasserstoff-Speichertechnologien stellt ihre Kopplung mit Elektrizität aus erneuerbaren Energien dar. Wie in Kap. 2 dargestellt, ist die Erzeugung dieser Elektrizität häufig antizyklisch. Wasserstoff aus Elektrolyse-Prozessen ist jedoch thermodynamisch vorteilhaft. So kann entweder Wasserstoff chemisch am Erzeugerort gespeichert und gelagert werden oder zentral erzeugt und chemisch gebunden verteilt werden. Eine erneuerbare Energiewirtschaft lässt sich so an die Wasserstoff-Wirtschaft ohne die zeitliche oder örtliche Komponente koppeln. Damit so ein Kreisprozess ökonomisch realisierbar ist, müssen die diskutierten Stoffsysteme einige Anforderungen erfüllen, die in Kap. 3.2 dargestellt werden.

Seit den 1970er Jahren werden Untersuchungen zur Speicherung von Wasserstoff durchgeführt. Die ersten untersuchten Systeme waren Toluol / Methylcyclohexan, Benzen / Cyclohexan sowie Naphthalin / Decalin. Untersuchungen gab es auch zu Isomergemischen aus Derivaten dieser Stoffe. Heute werden diese Isomergemische überwiegend als Wärmeträger-Öle unter verschiedenen Markennamen vertrieben. Die technische Erfahrung für die Hydrierung dieser Stoffe war seit vielen Jahren daher vorhanden. Da die alicyclischen Derivate solcher Aromaten über vergleichsweise hohe massenspezifische Speicherfähigkeiten verfügen und ihre Stabilität infolge der aromatischen Stabilisierungsenergie sichergestellt war, gehört die Stofffamilie der Aromaten zu der wichtigsten Stoffgruppe an möglichen LOHC-Systemen.

3.1 Exkurs: Aromatische Stabilisierungsenergie

Der Grund für die auffallend hohe Bindungsenergie und daraus resultierende Stabilität von Verbindungen wie Benzen, Toluol und Styren liegt in einer Stabilisierung ihrer Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen. So fiel Chemikern schon früh auf, dass Benzen eine zu hohe Reaktionsenthalpie für die Hydrierung verglichen mit einem hypothetischen, nicht-aromatischen Cyclohexatrien habe. Mit Veränderungen des elektromagnetischen Verhaltens solcher Moleküle werden diese Eigenschaften unter dem Begriff Aromatizität zusammengefasst. Aromatizität bezeichnet das Verhalten, dass eine zyklische Delokalisation von $4n + 2$ π -Elektronen auftritt. Die Elektronen sind dann nicht mehr genau an einer π -Orbitalen zwischen zwei Kohlenstoff-Atomen lokalisierbar, sondern über mehrere Atome eines Moleküls verteilt. Man nennt diese Orbitalen dann konjugiert. Der daraus resultierende vorherrschende Reaktionsmechanismus ist im Fall von Benzen die elektrophile Substitution. Dieser Mechanismus wird insbesondere für die Halogenierung von Aromaten genutzt: Benzylchlorid wird heute zur Benzylierung einer Vielzahl von Stoffen eingesetzt. Auch das zuvor erwähnte Dibenzyltoluol wird mithilfe von Benzylchlorid hergestellt. (Schleyer und Jiao 1996; Katritzky et al. 2001)

3.2 Anforderungen an Stoffsysteme zur Verwendung als LOHCs

Für eine strukturierte Diskussion der Stoffsysteme wurden mehrere Kriterien ausgewählt. Mit diesen sind die Stoffsysteme beurteilt worden. Diese Beurteilung dient dann als Eingangswert für eine Handlungsmatrix der dargestellten Stoffsysteme. Damit wird eine Entscheidung gefällt, mit welchem Stoffsystem die Machbarkeitsstudie durchgeführt wird.

3.2.1 Verfügbarkeit chemischer und physikalischer Daten

Viele Stoffe, die als LOHCs diskutiert werden, verwenden neuartige Synthesen wie z. B. Zweifach-Heterocyclen. Eine ausreichende Beschreibung des Stoffsystems muss zwangsweise vorliegen. Andernfalls ist eine ausreichende Planungstiefe einer entsprechenden Hydrierungs-/Dehydrierungsanlage nicht möglich. Idealerweise handelt es sich bei den LOHC-Kandidaten um Standard-Chemikalien, die bereits hohe installierte Kapazitäten für die eine oder andere Prozessrichtung realisiert haben. So ist eine Beschreibung physikalischer, chemischer und technischer Eigenschaften sichergestellt.

3.2.2 Speicherfähigkeit

Entscheidend für Speichertechniken ist ihre Fähigkeit, eine hohe Energiemenge pro Masse und pro Volumen zu speichern. Für LOHCs werden typischerweise der Gewichtsanteil der Wasserstoff-Moleküle, die volumetrische Speicherfähigkeit in kWh/L und die gravimetrische Speicherfähigkeit in kWh/kg zugrunde gelegt. Den Gewichtsanteil an Wasserstoff kann man aus den molaren Massen der hydrierten und dehydrierten Stoffe ermitteln:

$$w_{H_2} = \frac{M_{XH} - M_{0H}}{M_{XH}} \quad (Gl. 3-1)$$

Wenn man den Gewichtsanteil des Wasserstoffs w_{H_2} mit dem Heizwert von Wasserstoff von 120 MJ/kg (33 kWh/kg) multipliziert, erhält man die gravimetrische Speicherfähigkeit der idealen, vollständig hydrierten Variante:

$$w_E = w_{H_2} H_{i,H_2} \quad (Gl. 3-2)$$

Mithilfe der Dichte des hydrierten Reinstoffes erhält man dann die volumetrische Speicherfähigkeit der idealen, vollständig hydrierten Variante:

$$\rho_E = \frac{w_E}{\rho_{XH}} \quad (Gl. 3-3)$$

Anhand dieser leicht zugänglichen Kennzahlen lässt sich somit eine Maximalabschätzung zur Speicherfähigkeit dieser Stoffe treffen. Eine hohe Speicherfähigkeit ist günstig für die Ökonomie dieses LOHCs: eine hohe gravimetrische Speicherfähigkeit verringert den Einsatz des Trägermaterials und reduziert das Gewicht eines gegebenen Speicherbehälters; eine hohe volumetrische Speicherfähigkeit verringert den Volumenbedarf für eine gegebene Menge H_2 und den Investitionsbedarf dank kleinerer Apparate und Wanddicken.

3.2.3 Handhabbarkeit und prozesstechnische Aspekte

Unter diesem Aspekt fallen thermodynamische, technische und physikochemische Aspekte zusammen. Der bevorzugte Aggregatzustand für Speichersysteme ist ein flüssiger Zustand: ein bedeutender Anteil der bestehenden Energieinfrastruktur ist auf flüssige Energieträger ausgelegt. Die Förderung flüssiger Medien ist ökonomisch und einfach: Die erforderliche Pumpleistung steigt proportional zur benötigten hydraulischen Leistung. Die Wirkungsgrade liegen über 90%. Die Dichten liegen zwischen 800 bis 1.200 kg/m³.

Insbesondere im Hinblick auf Automobil-Anwendungen und eine einfache Transport-Infrastruktur muss daher gewährleistet sein, dass der Schmelzpunkt unterhalb erwartbarer Umgebungstemperaturen liegt. Begleit- und Anlaufheizungen sind im Rahmen einer Machbarkeitsstudie nicht konkurrenzfähig. Die hydrierten Varianten haben aufgrund höherer molarer Masse auch meist höhere Schmelzpunkte. Eine Möglichkeit ist die Mischung aus hydriertem und dehydriertem Träger. Jedoch ist so der Umsatz zwangsweise begrenzt. Ein niedriger Dampfdruck des LOHCs erleichtert über die Siedepunktsdifferenz zu Wasserstoff die Trennung von Mischphasen, wie z. B. Wasserstoff, der LOHC mitreißt (*liquid entrainment*) oder in LOHC dispergiert ist. Der Siedepunkt bietet dann auch einen Hinweis darauf, ob die Prozessschritte Hydrierung und Dehydrierung als heterogen-katalytische Gas-Flüssig-Reaktion oder heterogen-katalytische Gas-Gas-Reaktion stattfinden.

Insbesondere die Betrachtung der Reaktionsenthalpie ist wichtig. Wie in Kap. 2.4 geschildert wurde, leiden leichter zu hydrierende Stoffe mit geringerer Reaktionsenthalpie meist an Stabilitätsproblemen. Die Ermittlung von dazugehörigen Umschlags- und Zersetzungstemperaturen erlaubt eine Aussage, ob eine Dehydrierung überhaupt ohne Pyrolyse-Prozesse möglich ist. Findet die Reaktion in Lösemitteln statt, wirkt sich dies negativ auf die Bewertung aus, da so der Umsatz begrenzt ist und zusätzliche Trennverfahren berücksichtigt werden müssen.

3.2.4 Gesundheit, Sicherheit und Umwelt

Für diesen Punkt werden physikalische Eigenschaften, wie Flamm- und Zündpunkte, und Umweltaspekte wie Toxizität und Verhalten in Gewässern betrachtet. Da es sich um organische Flüssigkeiten handelt, ist unabhängig von den H- und P-Sätzen davon auszugehen, dass alle betrachteten Stoffe entzündlich, gesundheitsgefährdend und gewässergefährdend sind. Für die hydrierten LOHCs liegen in vielen Fällen solche Angaben nicht vor.

3.2.5 Ökonomie und Verfügbarkeit

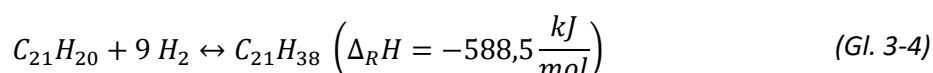
Da LOHCs mit günstigen fossilen Energieträgern konkurrieren, sind sie idealerweise bereits verfügbar und besitzen installierte Kapazitäten in vollkontinuierlichen Großanlagen ab 10.000 t/a. Diese große Verfügbarkeit bedeutet nicht nur Skaleneffekte für die Rohstoffkosten durch den Träger. Ausreichend installierte Kapazitäten solcher Anlagen sind ein bedeutender Vorteil für die Versorgungssicherheit. Kurzfristige Schwankungen haben so einen geringeren Einfluss auf die Entwicklung des Marktpreises. Dies hilft das Vertrauen von Marktakteuren in den LOHC zu erhalten. Die technische Erfahrung in Planung, Bau und Betrieb solcher Anlagen ist ein weiterer Synergieeffekt.

3.3 Stoffsysteme für die Verwendung als LOHC

Als Grundlage für die in Kap 3.2 dargestellten Anforderungen sind im Folgenden alle betrachteten Stoffsysteme tabellarisch dargestellt. Wesentliche physikalische Eigenschaften stammen aus der GESTIS-Stoffdatenbank (IFA o. J.). Sofern kein Literaturverweis für die Speicherefähigkeit angeführt wird, ist diese nach (Gl. 3-1) bis (Gl. 3-3) berechnet. Strukturformeln wurden mit dem PubChem Sketcher angefertigt (NIH o. J.).

3.3.1 Dibenzyltoluen / Perhydro-Dibenzyltoluen

Dibenzyltoluen (OH-DBT) wird als Wärmeträgeröl unter dem Markennamen Marlotherm SH vertrieben und zu einem Preis von 3.000 – 4.000 €/t angeboten (Brückner et al. 2014; Huber 2014). Insbesondere Arbeitsgruppen der Universität Erlangen-Nürnberg forschen zu diesem Stoff in Deutschland (Brückner et al. 2014). Die Firmenausgründung Hydrogenious Technologies GmbH dieser Arbeitsgruppe arbeitet außerdem an Package Unit-Modulen, die wahlweise hydrieren oder dehydrieren. Aufgrund dieser Arbeitsgruppe ist eine große Menge physikochemischer Daten auch für die Mischphasen verfügbar (Müller et al. 2015). Eine Makrokinetik ist jedoch für dieses System noch nicht beschrieben. Der Stand der Forschung liegt derzeit auf in-situ-Analyseverfahren, um den Reaktionsfortschritt im Isomergemisch beobachten zu können (Do et al. 2016). Die stöchiometrische Beziehung ist in (Gl. 3-4)/(Gl. 3-12) gegeben.



Das Stoffsystem zeichnet sich durch eine hohe Stabilität und ein breites Prozessfenster aus. Dibenzyltoluen ist ab -5 °C pumpfähig und zersetzt sich erst bei 390 °C in leichter flüchtige Komponenten (Avia Mineralöl AG 2016). Als Wärmeträgeröl ist außerdem sichergestellt, dass der Stoff mehrere Aufwärm- und Abkühlzyklen erträgt. Mit einem Massenanteil des Wasserstoffs von 6,2 gew-% und einer volumetrischen Speicherfähigkeit von 7.380 MJ/m³ ist OH-DBT ein LOHC mit mittlerer Speicherfähigkeit. Als Aromat hat es eine verhältnismäßig hohe spezifische Reaktionsenthalpie von -65,4 kJ/mol H₂. (Müller et al. 2015)

Für sowohl die hydrierte als auch dehydrierte Variante sind die freien Standardbildungsenthalpien nicht dokumentiert. Das chemische Gleichgewicht der Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktion lässt sich daher nicht bestimmen. Wie in Kap. 2.4 geschildert, lässt sich die freie Standardbildungsenthalpie mithilfe der Gruppenbeitragsmethode nach Joback oder UNIFAC in ChemCAD näherungsweise ermitteln. Zur Ermittlung benötigt ChemCAD für beide Methoden die Angabe der funktionellen Gruppen. Da Wasserstoff die Referenzchemikalie dieser Werte darstellt, beträgt seine Standardbildungsenthalpie und freie Standardbildungsenthalpie 0 kJ/mol. Optional können Siedepunkte und spezifische Gewichte (*specific gravity*, SG) bei 15 °C (60 °F) bezogen auf Wasser manuell korrigiert werden. (CHEMCAD 2016) Folgende funktionelle Gruppen wurden in ChemCAD für die Gruppenbeitragsmethode nach Joback angegeben:

Funktionelle Gruppe nach Joback		Dibenzyltoluen	Perhydro-Dibenzyltoluen
Nicht-Ring-Gruppen	-CH3	1	1
	>CH2	2	2
Ring-Gruppen	=CH-	13	
	=C<	5	
	-CH2-		13
	>CH-		5

Tab. 3-1: Funktionelle Gruppen für die Gruppenbeitragsmethoden nach Joback in ChemCAD für Dibenzyltoluen und Perhydro-Dibenzyltoluen.

Für die Gruppenbeitragsmethode nach UNIFAC sind mehr Optionen für die Charakterisierung der Stoffe angegeben, da insbesondere halogenierte Kohlenwasserstoffe stärker berücksichtigt werden. „AC“ bezeichnet ein Kohlenstoffatom im Ring eines Aromats. „RC“ bezeichnet ein Kohlenstoffatom im Ring eines alicyclischen Stoffes. Folgende funktionelle Gruppen wurden in ChemCAD für die Gruppenbeitragsmethode nach UNIFAC angegeben:

Funktionelle Gruppe nach UNIFAC		Dibenzyltoluen	Perhydro-Dibenzyltoluen
Nicht-Ring-Gruppen	CH3-	1	1
	CH2<	2	2
Ring-Gruppen	ACH	13	
	AC-	5	
	RCH2<		13
	>RCH-		5

Tab. 3-2: Funktionelle Gruppen für die Gruppenbeitragsmethoden nach UNIFAC in ChemCAD für Dibenzyltoluen und Perhydro-Dibenzyltoluen.

Das spezifische Gewicht für eine gegebene Temperatur ergibt sich aus:

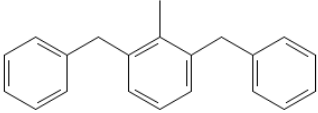
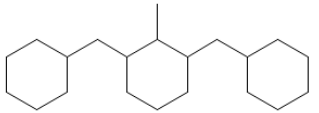
$$SG_i(T) = \frac{\rho_i(T)}{\rho_{Wasser}(T)} \quad (Gl. 3-5)$$

Die Dichte von OH-DBT und 18H-DBT bei 15 °C kann nach (Gl. 4-2) berechnet werden. Die Dichte von Wasser bei 15 °C beträgt in ChemCAD 999 kg/m³. Somit ergeben sich die Werte und die ermittelten Enthalpien aus ChemCAD zu:

Wert	Einheit	Dibenzyltoluen		Perhydro-Dibenzyltoluen		Wasserstoff
		Joback	UNIFAC	Joback	UNIFAC	
Siedepunkt	/ °C	390	390	Unbekannt		
Molare Masse	/ g/mol	272,38	272,38	290,52	290,52	
SG 60°F / 15°C		1,04837	1,04837	0,91717	0,91717	
$\Delta_F H_{GAM}$	/ kJ/mol	209,9	204,0	-354,5	-365,6	0
$\Delta_F H_{gem.}$ (Müller et al. 2015)	/ kJ/mol	225,7		-387,4		
$\Delta_F G_{GAM}$	/ kJ/mol	443,9	439,3	183,9	200,0	0
stöchiom. Faktor Hydrierung		-1		1		-9

Tab. 3-3: Übersicht über die gemessenen und berechneten Bildungsenthalpien und freien Bildungsenthalpien von Dibenzyltoluen und Perhydro-Dibenzyltoluen.

Für die weitere Berechnung der Stoffdaten wird die freie Standardbildungsenthalpie nach Joback für Dibenzyltoluen und die nach UNIFAC für Perhydro-Dibenzyltoluen verwendet. In diesen Fällen liegt die berechnete Standardbildungsenthalpie nach den Gruppenbeitragsmethoden in ChemCAD näher an den berichteten Messwerten von der Arbeitsgruppe um Müller. Für die weitere Berechnung werden die Messwerte der Standardbildungsenthalpie und berechneten freien Standardbildungsenthalpie verwendet. Aus den in Tab. 3-3 ermittelten Standardbildungsenthalpien lässt sich das Stoffsystem in Tab. 3-4 charakterisieren.

Stoffsystem		Dibenzyltoluen / Perhydro-Dibenzyltoluen	
Zustand		Dehydriert	Hydriert
Komponente		Dibenzyltoluen (Isomer-Gemisch), Marlotherm SH, OH-DBT, OH-MSH	Perhydro-Dibenzyltoluen, 18H-DBT, 18H-MSH
CAS-Nummer		26898-17-9, 29589-57-9, 53585-53-8	-
Strukturformel			
Summenformel		C ₂₁ H ₂₀	C ₂₁ H ₃₈
Molare Masse	/ g/mol	272,38	290,52
Schmelzpunkt	/ °C	-39 -34 (Brückner et al. 2014)	-
Siedepunkt	/ °C	390 – Beginn der Zersetzung in leichter flüchtige Komponenten. (Brückner et al. 2014)	-
Dampfdruck (20°C)	/ bar	< 0,001	-
Flammpunkt	/ °C	-	-
Zündpunkt	/ °C	-	-
untere Ex-Grenze	/ vol-%	-	-
obere Ex-Grenze	/ vol-%	-	-
Gefahrenklasse		Gesundheitsgefährdend	-
Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol LOHC	-588,5	
Spez. Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol H ₂	-65,4	
Freie spez. Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol H ₂	-27,1 (OH-DBT nach Joback, 18H-DBT nach UNIFAC)	
Spez. Reaktionsentropie	/ kJ/mol H ₂ /K	-0,1284 (OH-DBT nach Joback, 18H-DBT nach UNIFAC)	
Umschlagstemperatur	/ °C	236,0	
Thermische Stabilitätsgrenze	/ °C	390	
Wasserstoffspeicher-Vermögen (ideal)	/ gew-%	6,2%	
Volumetrische Speicherkapazität (ideal)	/ MJ/m ³ LOHC	7.380 (Dürr et al. 2017)	
Gravimetrische Speicherkapazität (ideal)	/ MJ/kg LOHC	6,73 (Dürr et al. 2017)	
Sonstiges		-	

Tab. 3-4: Wesentliche Stoffdaten des Systems Dibenzyltoluen /- Perhydro-Dibenzyltoluen.

Für die angegebenen Reaktionsenthalpien lassen sich nach (Gl. 2-1) bis (Gl. 2-6) Gleichgewichtskonstanten berechnen. Für die angegebene thermische Stabilitätsgrenze lässt sich so näherungsweise bestimmen, ob eine Dehydrierung technisch möglich ist, ohne dass sich die beteiligten Komponenten zersetzen.

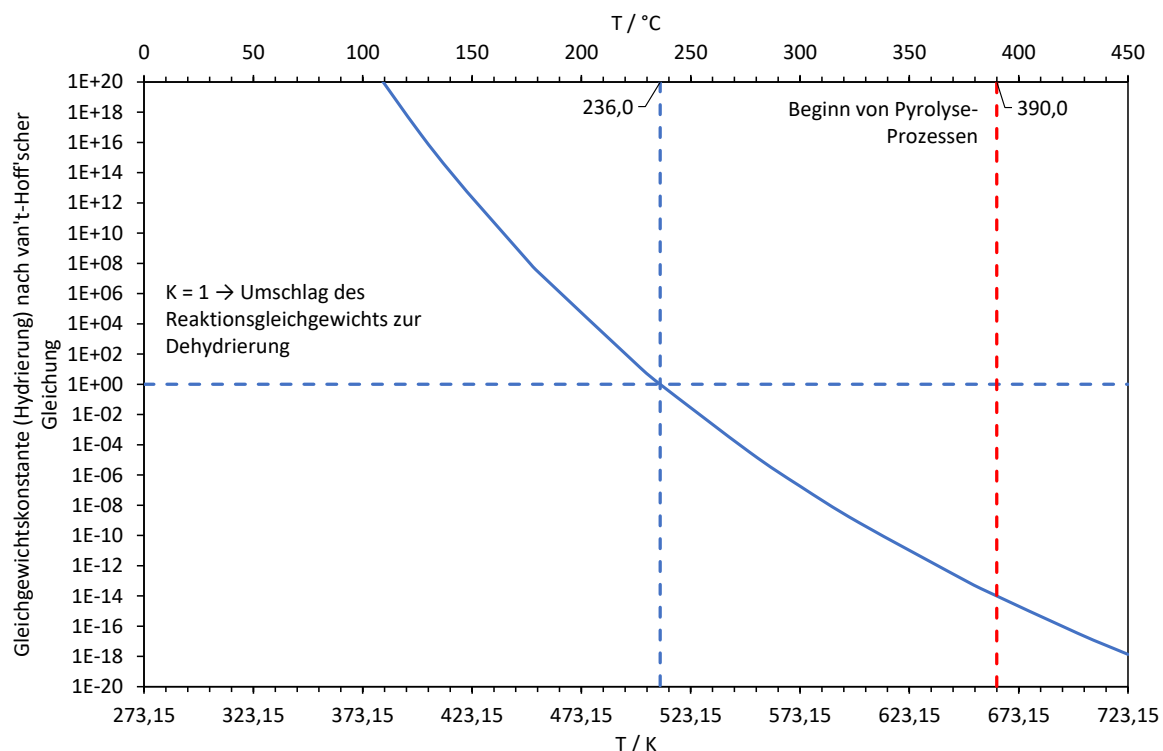
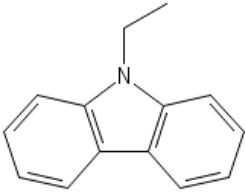
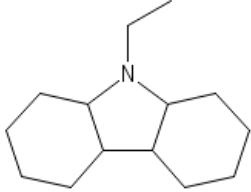


Abb. 3-1: Gleichgewichtskonstanten über der Temperatur für das System Dibenzyltoluen / Perhydro-Dibenzyltoluen.

So wird aus Abb. 3-1 ersichtlich, dass die Dehydrierung mit ausreichendem Abstand zum thermodynamischen Gleichgewicht der Hin- und Rückreaktion und zum Beginn der Pyrolyse möglich ist.

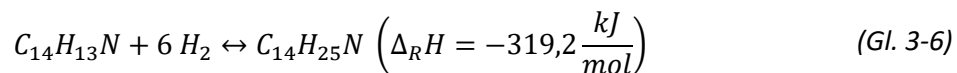
3.3.2 N-Ethylcarbazol / Dodecahydro-N-Ethylcarbazol

Ein seit längerer Zeit und insbesondere von der Automobilindustrie erforschtes System stellt N-Ethylcarbazol dar. N-Ethylcarbazol ist ein heterocyclisches Molekül, welches sich durch eine leicht geringere Speicherefähigkeit und eine reduzierte Reaktionsenthalpie gegenüber OH-DBT auszeichnet (Peters et al. 2015a). Als heterocyclisches Molekül ist es kein Aromat, weshalb die Hydrierung und Dehydrierung unter geringerem Energieeinsatz stattfinden kann (vgl. Kap. 3.1). Im Gegensatz zu OH-DBT sind hier bereits die Makrokinetik und konkrete Reaktorsysteme zusätzlich zu physikochemischen Daten für die Dehydrierung beschrieben (Peters et al. 2015b; Preuster 2017; Stark et al. 2015; Yang et al. 2014). Dieses System ist daher das zurzeit am ausführlichsten beschriebene LOHC-System. Die Gewinnung erfolgt aus der Destillation von Steinkohle-Teer. Die installierten Kapazitäten betragen derzeit ca. 10.000 t/a bei einem zunehmenden Rückgang der Steinkohle-Teer-Destillation. (Brückner et al. 2014) Ähnlich wie zu OH-DBT existiert mittlerweile eine Reihe von in-situ-Analyse-Methoden zur Erstellung mikrokinetischer Ansätze, insb. für die Dehydrierung. (Amende et al. 2014a; Amende et al. 2014b; Gleichweit 2015; Sobota et al. 2011) Die wesentlichen Stoffdaten dieses Systems sind in Tab. 3-5 zusammengefasst.

Stoffsystem		N-Ethylcarbazol / Dodecahydro-N-Ethylcarbazol	
Zustand		Dehydriert	Hydriert
Komponente		N-Ethylcarbazol, 0H-NEC	Dodecahydro-N-Ethylcarbazol, 12H-NEC
CAS-Nummer		86-28-2	-
Strukturformel			
Summenformel		C ₁₄ H ₁₃ N	C ₁₄ H ₂₅ N
Molare Masse	/ g/mol	195,27	207,36
Schmelzpunkt	/ °C	68 ... 70	-84,5 (Stark et al. 2016)
Siedepunkt	/ °C	270 (Brückner et al. 2014)	-
Dampfdruck (20°C)	/ bar	-	-
Flammpunkt	/ °C	-	-
Zündpunkt	/ °C	-	-
untere Ex-Grenze	/ vol-%	-	-
obere Ex-Grenze	/ vol-%	-	-
Gefahrenklasse		Gewässergefährdend	-
Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol LOHC	-319,2	
Spez. Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol H ₂	-53,2 (Müller et al. 2013)	
Freie spez. Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol H ₂	-18,2 (Müller et al. 2013)	
Spez. Reaktionsentropie	/ kJ/mol H ₂ /K	-0,1174	
Umschlagstemperatur	/ °C	180,0	
Thermische Stabilitätsgrenze	/ °C	107 Bildung von Carbazol in Abhängigkeit des verwendeten Katalysators (Gleichweit 2015)	
Wasserstoffspeicher-Vermögen (ideal)	/ gew-%	5,8%	
Volumetrische Speicherkapazität (ideal)	/ MJ/m ³ LOHC	6.550 (Peters et al. 2015a)	
Gravimetrische Speicherkapazität (ideal)	/ MJ/kg LOHC	6,89 (Stark et al. 2016)	
Sonstiges		-	

Tab. 3-5: Wesentliche Stoffdaten des Systems N-Ethylcarbazol / Dodecahydro-N-Ethylcarbazol.

Die stöchiometrische Beziehung dieses LOHC-System ist in (Gl. 3-6) gegeben.



Ein wesentlicher Nachteil dieses Systems liegt im Schmelzpunkt von N-Ethylcarbazol von 68 °C. Dies ist insbesondere eine problematische Stoffeigenschaft für die Verwendung in Kraftfahrzeugen, da Umgebungstemperaturen diesen Schmelzpunkt unterschreiten. Um den Liquidus-Bereich nicht zu verlassen, muss eine Mischung mindestens 10 gew-% 12H-NEC beinhalten. Dadurch senkt sich jedoch auch die reale Speicherkapazität dieses Systems herab. Für die angegebenen Reaktionsenthalpien lassen sich nach (Gl. 2-1) bis (Gl. 2-6) Gleichgewichtskonstanten berechnen. Für die angegebene thermische Stabilitätsgrenze lässt sich so näherungsweise bestimmen, ob eine Dehydrierung technisch möglich ist, ohne dass sich die beteiligten Komponenten zersetzen.

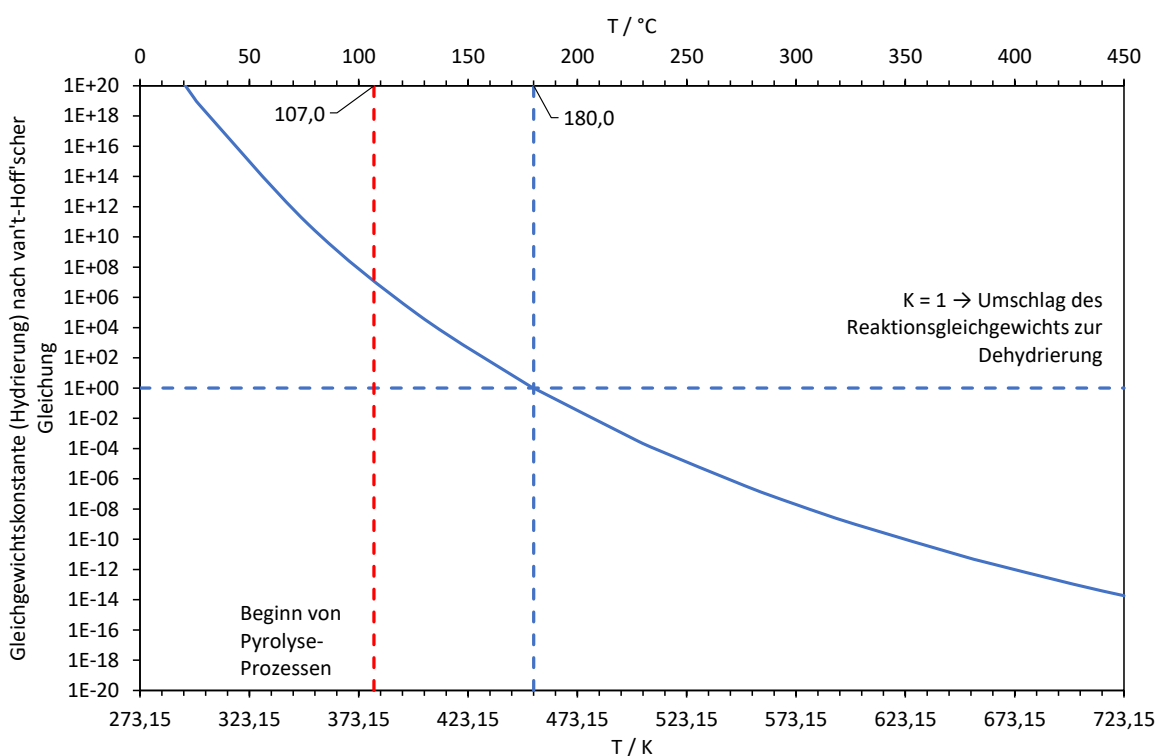


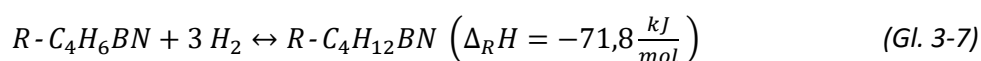
Abb. 3-2: Gleichgewichtskonstanten über der Temperatur für das System N-Ethylcarbazol / Dodecahydro-N-Ethylcarbazol.

So wird aus Abb. 3-2 ersichtlich, dass die Hydrierung bei Temperaturen über 380,15 K und die Dehydrierung mit ausreichendem Abstand zum thermodynamischen Gleichgewicht der Hin- und Rückreaktion und zum Beginn der Pyrolyse nicht möglich ist. Dieses Problem diskutieren Brückner und Preuster: Das System neigt zur Bildung von bis zu 2 gew-% Carbazol nach mehreren Hydrierzyklen. Bei einem Schmelzpunkt von Carbazol von ca. 245 °C wirkt sich dies nachteilig durch einen steigenden Schmelzpunkt der Mischphase aus. (Brückner et al. 2014; Preuster 2017) Die Zwischenprodukte H4-NEC und H8-NEC sind zusätzlich stark anfällig gegenüber Luftkontakt und bilden bei ihrer Zersetzung hochviskose Zerfallsprodukte.

Die Lagerung von Mischphasen mit unvollständig hydrierten Zwischenprodukten muss daher unter Inertatmosphäre bei Raumtemperatur stattfinden. (Obesser 2016) Folglich müssen Maßnahmen zu einer möglichst hohen Selektivität für 12H-NEC getroffen werden.

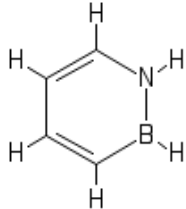
3.3.3 1,2-dihydro-1,2-Azaborin / 1,2-Bornitrid-Cyclohexan

Bornitrid-Heterocyclen bzw. Amminborane sind aussichtsreiche Stoffe zur Speicherung von Wasserstoff. Azaborin ist ein solches Amminboran, welches 2008 das erste Mal erfolgreich synthetisiert wurde. Die geringere molare Masse von Bor von 0,1081 kg/mol erlaubt es, in Relation zum Gewicht von Kohlenstoff und Stickstoff größere Massen Wasserstoff zu binden. Die Struktur der Stoffe ist jedoch verhältnismäßig kompliziert, da Stickstoff fünf und Bor drei freie Elektronen hat. Der resultierende hydrierte Träger kann drei Mol H₂ speichern. Die stöchiometrische Beziehung ist in (Gl. 3-7) gegeben.



Hierzu bindet ein positiv geladenes Wasserstoff-Ion an den Stickstoff und ein negativ geladenes Ion an das Bor. Zusätzlich hängt ein Alkyl-Substituent am Stickstoff-Atom, an den z. B. weitere Moleküle gekettet werden können. Die Synthese dieser Stoffe gestaltet sich bisher jedoch kompliziert. (Campbell et al. 2010)

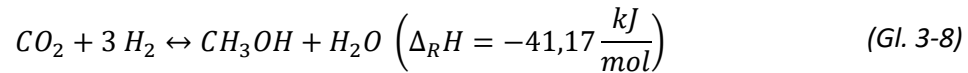
Eine Zusammenfassung der wesentlichen Stoffdaten ist in Tab. 3-6 gegeben. Die von Campbell geschilderte Reaktion erfolgt bisher in Cyclohexan, sodass die angestrebte Speicherfähigkeit bisher nicht realisiert werden kann. So ist auch keine Dichteangabe erhältlich, weshalb die volumetrische Speicherfähigkeit nicht berechnet werden kann. Neben seiner unterdurchschnittlichen Speicherfähigkeit von 4,9 gew-% Wasserstoff wird die Hydrierung von Azaborin thermodynamisch nicht so stark begünstigt wie im Fall von Aromaten. So beträgt die freie spezifische Reaktionsenthalpie der Hydrierung bei Standardbedingungen lediglich -2,7 kJ/mol H₂. Aufgrund der Neuheit der Synthese dieser Verbindungen ist die Langzeit-Stabilität dieser Verbindungen nicht gesichert. Anhand der geringen spezifischen Reaktionsenthalpie für die Hydrierung von -53,9 kJ/mol H₂ ist hier mit Problemen bei Kontakt mit Sauerstoff und mehrfacher thermischer Belastung zu rechnen. Der Schmelzpunkt der hydrierten Variante liegt bei 65 °C, sodass ähnlich wie bei OH-NEC der Umsatz begrenzt werden muss. (Müller et al. 2013) Nennenswerte Kapazitäten sind nicht vorhanden und Azaborin wird nur in Kleinstmengen von 1 bis 10g, zum Beispiel von Sigma-Aldrich, vertrieben.

Stoffsystem		1,2-dihydro-1,2-Azaborin / 1,2-Bornitrid-Cyclohexan	
Zustand		Dehydriert	Hydriert
Komponente		1,2-Dihydro-1,2-azaborin, Azaborin	1,2-Bornitrid-Cyclohexan
CAS-Nummer		6680-69-9	-
Strukturformel			vgl. Campbell et al., 2013
Summenformel		R-C ₄ H ₆ BN	R-C ₄ H ₁₂ BN
Molare Masse	/ g/mol	78,908	82,940
Schmelzpunkt	/ °C	-45	65 (Müller et al. 2013)
Siedepunkt	/ °C	-	-
Dampfdruck (20°C)	/ bar	-	-
Flammpunkt	/ °C	-	-
Zündpunkt	/ °C	-	-
untere Ex-Grenze	/ vol-%	-	-
obere Ex-Grenze	/ vol-%	-	-
Gefahrenklasse		-	-
Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol LOHC	-71,8	
Spez. Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol H ₂	-35,9 (Müller et al. 2013)	
Freie spez. Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol H ₂	-2,7 (Müller et al. 2013)	
Spez. Reaktionsentropie	/ kJ/mol H ₂ /K	-0,1114	
Umschlagstemperatur	/ °C	49,2	
Thermische Stabilitätsgrenze	/ °C	-	
Wasserstoffspeicher-Vermögen (ideal)	/ gew-%	4,9%	
Volumetrische Speicherkapazität (ideal)	/ MJ/m ³ LOHC	-	
Gravimetrische Speicherkapazität (ideal)	/ MJ/kg LOHC	-	
Sonstiges		-	

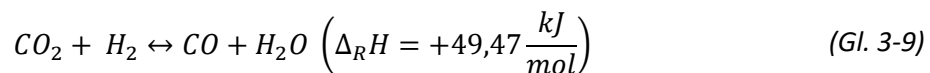
Tab. 3-6: Wesentliche Stoffdaten des Systems 1,2-dihydro-1,2-Azaborin / 1,2-Bornitrid-Cyclohexan.

3.3.4 Kohlendioxid / Methanol

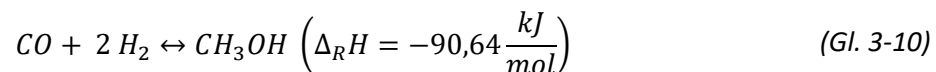
Da die Verwendung von Wasserstoff in der Energiewirtschaft an das Vorhaben reduzierter Emissionen geknüpft ist, liegt die Verwendung von Kohlendioxid nahe. Durch die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion ist darüber hinaus technische Erfahrung für die Hydrierung von Kohlendioxid vorhanden. So ist denkbar, dass Kohlendioxid aus anderen Speichertechniken oder aus vorgeschalteten Prozessen wie Verbrennungsmotoren in Autos zugeführt wird. Die direkte Hydrierung von Kohlendioxid zu Methanol ist in (Gl. 3-8) gegeben.



Ein weiterer Teil des Kohlendioxids reagiert dann als eigentliche umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion (*Reverse water-gas shift*, RWGS) zu Kohlenmonoxid und Wasser:



Kohlenmonoxid kann dann mit weiterem Wasserstoff zu Methanol reagieren:



Damit besteht das Reaktionsnetzwerk aus mindestens 3 Kinetik-Ausdrücken. (Wilkinson et al. 2016) Da es sich bei beiden Stoffen des Stoffsystems um Standard-Chemikalien handelt, ist das Stoffsystem gut beschrieben. Insbesondere die thermodynamische Stabilität von Kohlendioxid ist jedoch ein wesentliches Hindernis. Methanol-Brennstoffzellen sind darüber hinaus zurzeit noch nicht marktfähig, da sie zum Quellen neigen. Eine chemische Dehydrierung von Methanol mittels Dampfreforming ist erst ab 200 – 250 °C möglich, sodass mobile Anwendungen schwierig sind. Ein sicherheitstechnisches Problem stellen die Toxizität und das Brandverhalten von Methanol dar. Hier müssen umfangreichere Maßnahmen wie Magnetkupplungen getroffen werden, die bei Aromaten nicht nötig wären. (Preuster 2017) Nichtsdestotrotz besitzt dieses System mit Abstand die höchsten Speicherfähigkeiten: So kann Methanol 11,9 MJ/m³ und 14,9 MJ/kg speichern. Sobald die technischen Probleme auf der Downstream-Seite gelöst sind, sollte daher dieses System eingehender betrachtet werden. Eine Zusammenfassung der wesentlichen Stoffdaten ist in Tab. 3-7 gegeben.

Stoffsystem		Kohlendioxid / Methanol	
Zustand		Dehydriert	Hydriert
Komponente		Kohlendioxid	Methanol
CAS-Nummer		124-38-9	67-56-1
Strukturformel		$O=C=O$	$ \begin{array}{c} H \\ \\ H-C-O \\ \quad \\ H \quad H \end{array} $
Summenformel		CO ₂	CH ₄ O
Molare Masse	/ g/mol	44,01	32,04
Schmelzpunkt	/ °C	-56,6 (Tripelpunkt)	-98
Siedepunkt	/ °C	-	65
Dampfdruck (20°C)	/ bar	-	0,13
Flammpunkt	/ °C	-	9
Zündpunkt	/ °C	-	440
untere Ex-Grenze	/ vol-%	-	6
obere Ex-Grenze	/ vol-%	-	50
Gefahrenklasse		-	Entzündlich, Giftig, Gesundheitsgefährdend
Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol LOHC	-41,2 (Müller et al. 2013)	
Spez. Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol H ₂	-13,7 (Müller et al. 2013)	
Freie spez. Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol H ₂	5,3 (CHEMCAD 2016)	
Spez. Reaktionsentropie	/ kJ/mol H ₂ /K	-0,0637	
Umschlagstemperatur	/ °C	-58,1	
Thermische Stabilitätsgrenze	/ °C	-	
Wasserstoffspeicher-Vermögen (ideal)	/ gew-%	12,5% (Müller et al. 2017)	
Volumetrische Speicherkapazität (ideal)	/ MJ/m ³ LOHC	11,9 (Müller et al. 2017)	
Gravimetrische Speicherkapazität (ideal)	/ MJ/kg LOHC	14,9	
Sonstiges		-	

Tab. 3-7: Wesentliche Stoffdaten des Systems Kohlendioxid / Methanol.

Die thermodynamische Stabilität von Kohlendioxid bei Standardbedingungen verdeutlicht sich auch bei der Betrachtung der Gleichgewichtskonstanten. Diese sind für den Temperaturbereich von - 150 °C bis 300 °C in Abb. 3-3 gegeben.

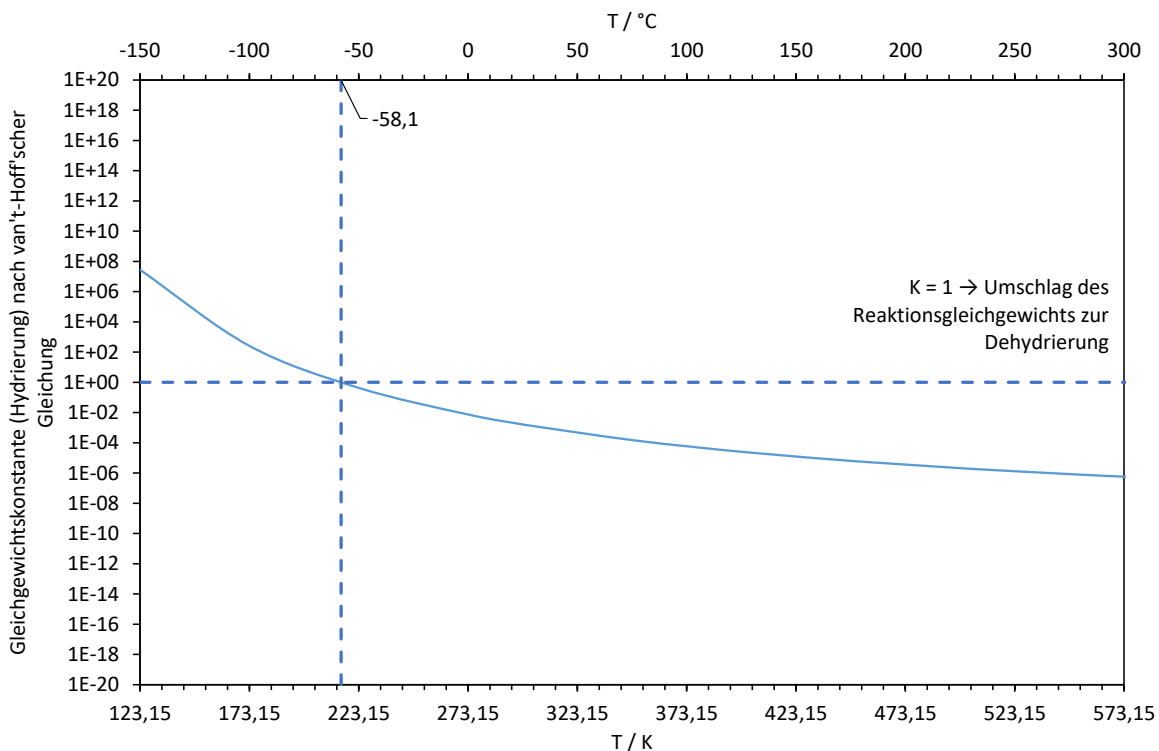
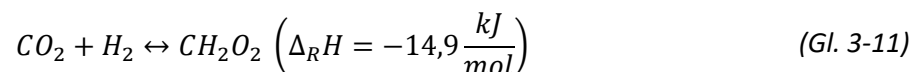


Abb. 3-3: Gleichgewichtskonstanten über der Temperatur für das System Kohlendioxid / Methanol.

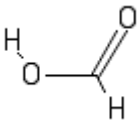
Eine Zersetzungstemperatur für Methanol ist nicht genannt. So wird bei der Betrachtung der exothermen Reaktionsenthalpie und des thermodynamischen Gleichgewichts deutlich, dass die Hydrierung vermutlich nur im tiefkalten Bereich unter sehr hohem Energieeinsatz möglich ist.

3.3.5 Kohlendioxid / Ameisensäure

Ähnlich wie Methanol (vgl. Kap. 3.3.4) hat auch dieses System ungünstige thermodynamische Eigenschaften. So beträgt die freie Reaktionsenthalpie der Reaktion für die Hydrierung +31 kJ/mol, sodass eine Hydrierung nur schwer möglich ist. Ein alternativer Ansatz mit Bicarbonat ist jedoch noch nicht vollständig reversibel und damit aktueller Gegenstand der Forschung. (Müller et al. 2017) Aufgrund der geringen Speicherfähigkeit von 4,4 gew-% Wasserstoff liegt der Fokus dieses Ansatzes eher auf einer Einbindung von Kohlendioxid in die Wasserstoffwirtschaft als auf einer leistungsfähigen Speichertechnologie. Die stöchiometrische Beziehung ist in (Gl. 3-11) gegeben.



Die Technologie beruht auf einem Prozess der BASF, welcher n-Trihexylamin als Komplexbildner verwendet. (Müller et al. 2017) Beide Stoffe zählen zu gut dokumentierten Stoffen mit technisch realisierten Großanlagen. Somit ist von einer guten Beschreibung auszugehen. Eine Zusammenfassung wesentlicher Stoffdaten ist in Tab. 3-8 gegeben. Aufgrund der großen positiven freien Reaktionsenthalpie von +43,1 kJ/mol ist die Reaktion vor allem jedoch die Dehydrierung thermodynamisch begünstigt. Dies äußert sich auch in einer extrem tiefen Umschlagstemperatur von -157,5 °C. Die in ChemCAD ermittelte freie Reaktionsenthalpie weicht jedoch erheblich von der von Preuster und Albert gemessenen freien Reaktionsenthalpie ab. Sie ermittelten einen Wert von -32,9 kJ/mol für die Dehydrierung. (Preuster 2017)

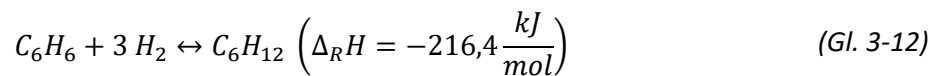
Stoffsystem		Kohlendioxid / Ameisensäure	
Zustand		Dehydriert	Hydriert
Komponente		Kohlendioxid	Ameisensäure
CAS-Nummer		124-38-9	64-18-6
Strukturformel		$O=C=O$	
Summenformel		CO_2	CH_2O_2
Molare Masse	/ g/mol	44,01	46,03
Schmelzpunkt	/ °C	-56,6 (Tripelpunkt)	8
Siedepunkt	/ °C	-	101
Dampfdruck (20°C)	/ bar	-	-
Flammpunkt	/ °C	-	-
Zündpunkt	/ °C	-	-
untere Ex-Grenze	/ vol-%	-	-
obere Ex-Grenze	/ vol-%	-	-
Gefahrenklasse		-	Entzündlich, Giftig, Ätzend
H- und P-Satz		-	-
Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol LOHC	+14,9 (CHEMCAD 2016)	
Spez. Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol H_2	+14,9	
Freie spez. Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol H_2	+43,1 (CHEMCAD 2016)	
Spez. Reaktionsentropie	/ kJ/mol H_2/K	-0,0946	
Umschlagstemperatur	/ °C	-157,5	
Thermische Stabilitätsgrenze	/ °C	-	
Wasserstoffspeicher-Vermögen (ideal)	/ gew-%	4,4% (Müller et al. 2017)	
Volumetrische Speicherkapazität (ideal)	/ MJ/m ³ LOHC	6.140 (Müller et al. 2017)	
Gravimetrische Speicherkapazität (ideal)	/ MJ/kg LOHC	5,23	
Sonstiges		-	

Tab. 3-8: Wesentliche Stoffdaten des Systems Kohlendioxid / Ameisensäure.

3.3.6 BTX-Aromaten / Cyclohexane

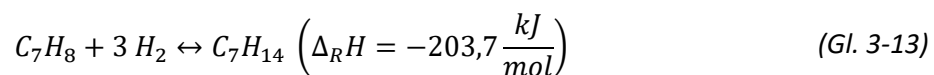
BTX-Aromaten sind Aromaten, die bei der Erdöl-Destillation anfallen und als Fraktion verkauft werden. Die Fraktion besteht aus 14 - 48% Benzen, 31 – 39% Toluol, 19 – 47% o-, p-, m-Xylenen und geringen Mengen Ethylbenzen. (Nexant 2009)

Wesentliche Vorteile dieser Systeme sind ihre hervorragende Verfügbarkeit, gut beschriebene Stoffdaten und ihre Stabilität. Nachteile stellen vor allem der verhältnismäßig geringe Siedepunkt von Benzen von 80,1 °C dar und die Neigung zur Bildung azeotroper Gemische. So bildet Cyclohexan ein Azeotrop mit Benzen bei einem Massenanteil von 85 gew-% Benzen. Dies erschwert die Trennung der Gemische voneinander und von Wasserstoff, sodass eine Umsatzbegrenzung und die Verwendung des azeotropen Gemisches sinnvoller sind. Die stöchiometrische Beziehung ist in (Gl. 3-12) gegeben.

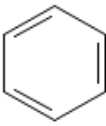
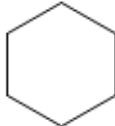


Benzen hat eine der thermodynamisch unvorteilhaftesten Reaktionsenthalpien für die Hydrierung zu Cyclohexan von -72,1 kJ/mol H₂. Die Speicherfähigkeit beträgt jedoch 7,2 gew-% Wasserstoff und 6,66 MJ/kg. Dem gegenüber resultiert die geringe Dichte von Cyclohexan in einer volumetrischen Speicherfähigkeit von 8.570 MJ/m³. Benzen-Derivate wie Ethylbenzen und Xylene haben eine zunehmend geringere Speicherfähigkeit, sodass die Speicherfähigkeit eines BTX-Aromatenschnitts vor allem auf Benzen beruht. (Brückner et al. 2014) Ein wesentlicher Nachteil des Systems Benzen / Cyclohexan für sich genommen ist, die Hydrierung thermodynamisch stark begünstigt, sodass eine Dehydrierung erst bei verhältnismäßig hohen Temperaturen möglich ist. Auch wenn die thermische Stabilität für Cyclohexan bis ca. 400 °C gegeben ist, muss ein Optimum zwischen der Umschlagstemperatur von 270,9 °C und der Stabilitätsgrenze gefunden werden, um das Reaktorvolumen zu gegebenen Umsatz so klein wie möglich zu halten. Eine Zusammenfassung wesentlicher Stoffdaten ist in Tab. 3-9 gegeben.

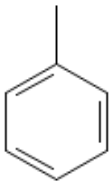
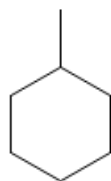
Ähnlich wie Benzen verhält sich das System Toluol / Methylcyclohexan. Aufgrund der höheren molaren Masse durch die Methyl-Gruppe hat Toluol einen Siedepunkt von 110,6 °C. Das System ist eines der ersten untersuchten LOHC-Systeme überhaupt. Die stöchiometrische Beziehung ist in (Gl. 3-13) gegeben.



Obwohl die massenspezifische Speicherfähigkeit von Methylcyclohexan überdurchschnittlich ist, ist die volumetrische Speicherfähigkeit von 5.650 MJ/m³ eine der geringsten untersuchten. Bei einer Umschlagstemperatur von ca. 284 °C muss außerdem die thermische Stabilität von Methylcyclohexan sichergestellt werden. Auffallend ist die verhältnismäßig niedrige Zündtemperatur von Methylcyclohexan, die unterhalb der Umschlagstemperatur liegt. Damit ist bei der Dehydrierung von Methylcyclohexan mit einem selbstentzündungsfähigen Medium zu rechnen. Eine Zusammenfassung wesentlicher Stoffdaten ist in Tab. 3-10 gegeben. (Müller et al. 2013)

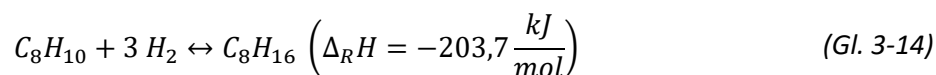
Stoffsystem		Benzen / Cyclohexan	
Zustand		Dehydriert	Hydriert
Komponente		Benzen	Cyclohexan
CAS-Nummer		71-43-2	110-82-7
Strukturformel			
Summenformel		C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₂
Molare Masse	/ g/mol	78,11	84,16
Schmelzpunkt	/ °C	5,5	6,7
Siedepunkt	/ °C	80,1	81,4
Dampfdruck (20°C)	/ bar	0,10	0,10
Flammpunkt	/ °C	-11	-18
Zündpunkt	/ °C	595	260
untere Ex-Grenze	/ vol-%	1,20%	1,20%
obere Ex-Grenze	/ vol-%	8,00%	8,30%
Gefahrenklasse		Entzündlich, gesundheitsgefährdend	Entzündlich, gesundheitsgefährdend, gewässergefährdend
Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol LOHC	-216,4	
Spez. Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol H ₂	-72,1 (Müller et al. 2013)	
Freie spez. Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol H ₂	-32,6 (Müller et al. 2013)	
Spez. Reaktionsentropie	/ kJ/mol H ₂ /K	-0,1326	
Umschlagtemperatur	/ °C	270,9	
Thermische Stabilitätsgrenze	/ °C	400 (Tsang 1978)	
Wasserstoffspeicher-Vermögen (ideal)	/ gew-%	7,2%	
Volumetrische Speicherkapazität (ideal)	/ MJ/m ³ LOHC	8.570	
Gravimetrische Speicherkapazität (ideal)	/ MJ/kg LOHC	6,66	
Sonstiges		Azeotrop mit 85 gew-% Benzen	

Tab. 3-9: Wesentliche Stoffdaten des Systems Benzen / Cyclohexan.

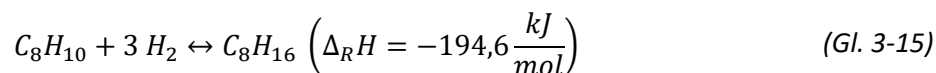
Stoffsystem		Toluen / Methylcyclohexan	
Zustand		Dehydriert	Hydriert
Komponente		Toluen, 0H-MCH	Methylcyclohexan, 6H-MCH
CAS-Nummer		108-88-3	108-87-2
Strukturformel			
Summenformel		C ₇ H ₈	C ₇ H ₁₄
Molare Masse	/ g/mol	92,13	98,19
Schmelzpunkt	/ °C	-95	-127
Siedepunkt	/ °C	110,6	101
Dampfdruck (20°C)	/ bar	0,03	0,03
Flammpunkt	/ °C	4	-4
Zündpunkt	/ °C	552	260
untere Ex-Grenze	/ vol-%	1,40%	1,10%
obere Ex-Grenze	/ vol-%	6,70%	6,70%
Gefahrenklasse		Entzündlich, gesundheitsgefährdend	Entzündlich, gesundheitsgefährdend, gewässergefährdend
Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol LOHC	-203,7	
Spez. Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol H ₂	-67,9 (Müller et al. 2013)	
Freie spez. Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol H ₂	-31,6 (Müller et al. 2013)	
Spez. Reaktionsentropie	/ kJ/mol H ₂ /K	-0,1218	
Umschlagtemperatur	/ °C	284,5	
Thermische Stabilitätsgrenze	/ °C	-	
Wasserstoffspeicher-Vermögen (ideal)	/ gew-%	6,2%	
Volumetrische Speicherkapazität (ideal)	/ MJ/m ³ LOHC	5.650	
Gravimetrische Speicherkapazität (ideal)	/ MJ/kg LOHC	7,37	
Sonstiges		-	

Tab. 3-10: Wesentliche Stoffdaten des Systems Toluen / Methylcyclohexan.

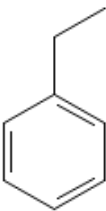
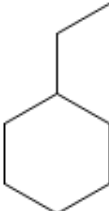
Ein weiterer Bestandteil der BTX-Aromaten ist Ethylbenzen, welches im technischen Maßstab zu Styren dehydriert wird. Neben Ameisensäure und 6H-MCH hat Ethylcyclohexan die geringsten massen- und volumenspezifischen Speicherfähigkeiten. Da Ethylbenzen nur einen kleinen Teil der BTX-Aromaten ausmacht, hat Ethylbenzen wenig Einfluss auf die Speicherfähigkeit (vgl. Tab. 3-11) eines solchen Aromatenschnitts. Die Hydrierung von Ethylbenzen ist ebenfalls wenig untersucht. Die stöchiometrische Beziehung ist in (Gl. 3-14) gegeben.



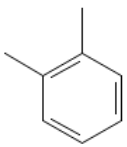
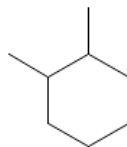
Einen weitaus bedeutenderen Anteil an BTX-Aromaten haben je nach Produktionsverfahren die Stoffe ortho-, meta- und para-Xylen. Hierbei handelt es sich um zweifach methylierte Benzen-Derivate. Diese zeichnen sich durch stark unterschiedliche Eigenschaften aus. Dadurch ist allerdings auch ihre Hydrierung schlecht untersucht. Im Folgenden ist daher beispielhaft die hydrierte Variante von ortho-Xylen in Tab. 3-12 dargestellt, 1,2-Dimethylcyclohexan. Die stöchiometrische Beziehung ist in (Gl. 3-15) gegeben. (Roth et al. 1982)



Ähnlich wie Ethylbenzen ist die Speicherfähigkeit von 1,2-Dimethylcyclohexan jedoch begrenzt. Da in Abhängigkeit des Produktionsverfahrens bis zu 47 gew-% Xylene enthalten sein können, sollten BTX-Aromatenschnitte eher aus Standard-Pyrolyse-Prozessen bezogen werden. Hier betragen die Anteile von Benzen 48 gew-%, von Toluol 33 gew-% und von den Xylenen lediglich 19 gew-%. (Nexant 2009) Grundsätzlich sind aufgrund der ähnlichen Speicherfähigkeiten von Ethylbenzen und den Xylenen mehrfach alkylierte Benzen-Derivate als LOHC-Systeme infrage zu stellen. Zusätzliche funktionelle Gruppen entlang des Kohlenstoffrings nehmen Bindungsplätze für Wasserstoff ein, während die funktionellen Gruppen selten das Ziel der Hydrierung darstellen. Wieso dies der Fall ist, sollte an anderer Stelle gesondert untersucht werden.

Stoffsystem		Ethylbenzen / Ethylcyclohexan	
Zustand		Dehydriert	Hydriert
Komponente		Ethylbenzen	Ethylcyclohexan
CAS-Nummer		100-41-4	1678-91-7
Strukturformel			
Summenformel		C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₆
Molare Masse	/ g/mol	106,17	112,21
Schmelzpunkt	/ °C	-95	-113
Siedepunkt	/ °C	136,1	132
Dampfdruck (20°C)	/ bar	0,01	0,01
Flammpunkt	/ °C	15	18
Zündpunkt	/ °C	460	260
untere Ex-Grenze	/ vol-%	1%	0,9%
obere Ex-Grenze	/ vol-%	7,80%	6,60%
Gefahrenklasse		Entzündlich, gesundheitsgefährdend	Entzündlich, gesundheitsgefährdend
Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol LOHC	-201,7 (CHEMCAD 2016)	
Spez. Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol H ₂	-67,2	
Freie spez. Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol H ₂	-30,5 (CHEMCAD 2016)	
Spez. Reaktionsentropie	/ kJ/mol H ₂ /K	-0,1232	
Umschlagstemperatur	/ °C	272,5	
Thermische Stabilitätsgrenze	/ °C	-	
Wasserstoffspeicher-Vermögen (ideal)	/ gew-%	5,4%	
Volumetrische Speicherkapazität (ideal)	/ MJ/m ³ LOHC	5.070	
Gravimetrische Speicherkapazität (ideal)	/ MJ/kg LOHC	6,42	
Sonstiges		-	

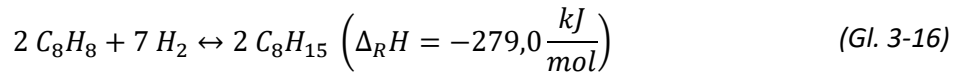
Tab. 3-11: Wesentliche Stoffdaten des Systems Ethylbenzen / Ethylcyclohexan.

Stoffsystem		o-, m-, p-Xylen / 1,2-Dimethylcyclohexan	
Zustand		Dehydriert	Hydriert
Komponente		o-, m-, p-Xylen	1,2-Dimethylcyclohexan
CAS-Nummer		95-47-6, 108-38-3, 106-42-3	583-57-3
Strukturformel			
Summenformel		C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₆
Molare Masse	/ g/mol	106,17	112,21
Schmelzpunkt	/ °C	-48 - 13,3	
Siedepunkt	/ °C	138 - 144	127
Dampfdruck (20°C)	/ bar	0,01	
Flammpunkt	/ °C	25 - 30	9
Zündpunkt	/ °C	465 - 540	304
untere Ex-Grenze	/ vol-%	0,95 - 0,97%	-
obere Ex-Grenze	/ vol-%	7,0 - 7,6%	-
Gefahrenklasse		Entzündlich, gesundheitsgefährdend	-
Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol LOHC	-194,6 (Roth et al. 1982)	
Spez. Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol H ₂	-64,9	
Freie spez. Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol H ₂	-	
Spez. Reaktionsentropie	/ kJ/mol H ₂ /K	-	
Umschlagstemperatur	/ °C	-	
Thermische Stabilitätsgrenze	/ °C	-	
Wasserstoffspeicher-Vermögen (ideal)	/ gew-%	5,4%	
Volumetrische Speicherkapazität (ideal)	/ MJ/m ³ LOHC	5.520	
Gravimetrische Speicherkapazität (ideal)	/ MJ/kg LOHC	6,42	
Sonstiges		Gasphasenhydrierung	

Tab. 3-12: Wesentliche Stoffdaten des Systems o-, m-, p-Xylen / 1,2-Dimethylcyclohexan am Beispiel von o-Xylen / 1,2-Dimethylcyclohexan.

3.3.7 Styren / Ethylcyclohexan

Styren ist eine der wichtigsten Chemikalien weltweit. Im Jahr 1995 betrug die weltweite Produktion von Styren 18 Millionen Tonnen. Sein Polymer Polystyren (z. B. Styropor als expandiertes Polystyren) ist einer der günstigsten Thermoplasten pro Volumen überhaupt. (Denis und Castor 2011) Die wesentlichen Stoffdaten des Systems sind in Tab. 3-13 dargestellt. Als leicht verfügbare Ausgangschemikalie lässt sich Styren ähnlich wie Ethylbenzen auch zu Ethylcyclohexan dehydrieren. Die stöchiometrische Beziehung ist in gegeben.



Das System hat eine überdurchschnittliche massenspezifische Speicherkapazität von 8,55 MJ/kg. Wie in Kap. 3.3.6 diskutiert, weisen ethylierte Cyclohexane jedoch geringen volumetrischen Speicherkapazitäten auf. So beträgt die volumetrische Speicherkapazität auch hier nur 6.760 MJ/m³. (Müller et al. 2013) Ein bedeutendes Hindernis ist jedoch die Thermodynamik: Ethylcyclohexan dehydriert leicht zu Ethylbenzen. Die Dehydrierung von Ethylbenzen zu Styren und der direkte Weg von Ethylcyclohexan zu Styren sind thermodynamisch jedoch ungünstig. Die resultierende Umschlagtemperatur von 385,1 °C liegt jedoch weit über der thermischen Stabilitätsgrenze von Styren von ca. 300 °C. (Lewis und Sax 2004)

Für die angegebenen Reaktionsenthalpien lassen sich nach (Gl. 2-1) bis (Gl. 2-6) Gleichgewichtskonstanten berechnen. Für die angegebene thermische Stabilitätsgrenze lässt sich so eine Näherung graphisch finden, ob eine Dehydrierung technisch möglich ist, ohne dass sich die beteiligten Komponenten zersetzen.

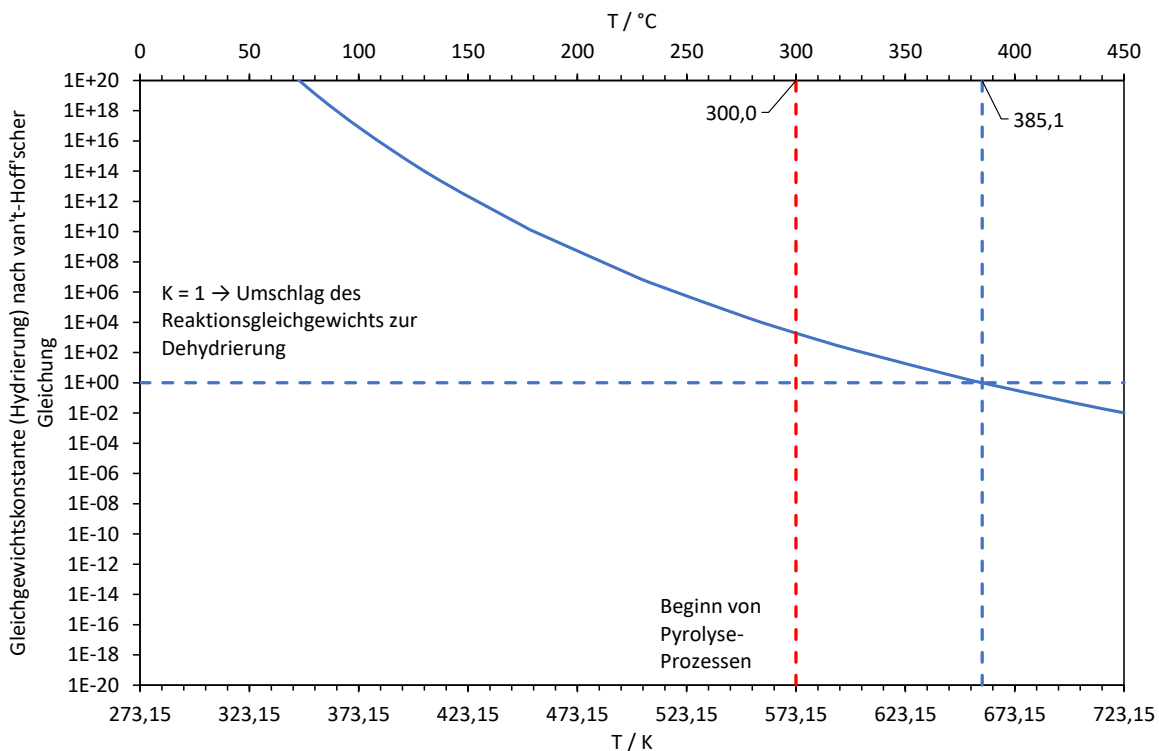
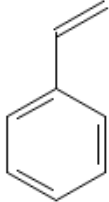
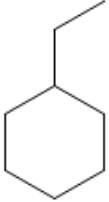


Abb. 3-4: Gleichgewichtskonstanten über der Temperatur für das System Styren / Ethylcyclohexan.

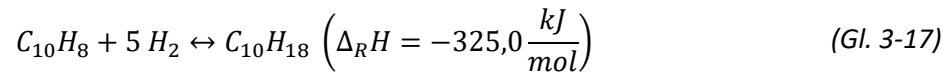
So wird aus Abb. 3-4 ersichtlich, dass die Hydrierung bei Temperaturen über 300 °C und die Dehydrierung mit ausreichendem Abstand zum thermodynamischen Gleichgewicht der Hin- und Rückreaktion und zum Beginn der Pyrolyse nicht möglich ist. Der stark abflachende Verlauf der Gleichgewichtskonstanten bei Temperaturen über 350 °C deutet darauf hin, dass die Dehydrierung für wirtschaftliche Umsätze zu noch höheren Temperaturen als 450 °C stattfinden müsste.

Stoffsystem		Styren / Ethylcyclohexan	
Zustand		Dehydriert	Hydriert
Komponente		Styren	Ethylcyclohexan
CAS-Nummer		100-42-5	1678-91-7
Strukturformel			
Summenformel		C ₈ H ₈	C ₈ H ₁₆
Molare Masse	/ g/mol	104,15	112,21
Schmelzpunkt	/ °C	-31	-113
Siedepunkt	/ °C	145	132
Dampfdruck (20°C)	/ bar	0,01	0,01
Flammpunkt	/ °C	-30,6	18
Zündpunkt	/ °C	490	260
untere Ex-Grenze	/ vol-%	1,10%	0,9%
obere Ex-Grenze	/ vol-%	6,10%	6,60%
Gefahrenklasse		Entzündlich, gesundheitsgefährdend	Entzündlich, gesundheitsgefährdend
Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol LOHC	-279,0	
Spez. Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol H ₂	-79,7 (Müller et al. 2013)	
Freie spez. Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol H ₂	-43,6 (Müller et al. 2013)	
Spez. Reaktionsentropie	/ kJ/mol H ₂ /K	-0,1211	
Umschlagtemperatur	/ °C	385,1	
Thermische Stabilitätsgrenze	/ °C	300 Auf Styren bezogen. (Lewis und Sax 2004)	
Wasserstoffspeicher-Vermögen (ideal)	/ gew-%	7,2%	
Volumetrische Speicherkapazität (ideal)	/ MJ/m ³ LOHC	6.760	
Gravimetrische Speicherkapazität (ideal)	/ MJ/kg LOHC	8,55	
Sonstiges			

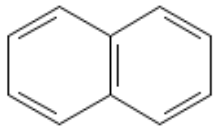
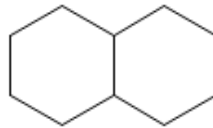
Tab. 3-13: Wesentliche Stoffdaten des Systems Styren / Ethylcyclohexan.

3.3.8 Naphthalin / Decalin

Neben Benzen und Toluol gehört Naphthalin zu den ersten untersuchten LOHCs. Naphthalin ist die am häufigsten vorkommende Komponente von Steinkohle-Teer. Heutzutage wird ein bedeutender Anteil der Naphthalin-Produktion vor allem in der Herstellung synthetischer Farbstoffe verwendet. Während Naphthalin bei Raumtemperatur fest ist, ist Decalin bei Raumtemperatur flüssig. Naphthalin hat eine überdurchschnittliche massenspezifische Speicherfähigkeit von 7,63 MJ/kg und eine überdurchschnittliche volumenspezifische Speicherfähigkeit von 8.670 MJ/m³. (Müller et al. 2013) Die stöchiometrische Beziehung ist in (Gl. 3-17) gegeben.



Um jedoch eine Flüssigphase im dehydrierten Zustand zu erhalten, muss eine Mischung aus beiden Komponenten hergestellt werden. Somit liegen die tatsächlichen Speicherfähigkeiten unterhalb der idealen Werte. (Bourane et al. 2016) Die wesentlichen Stoffdaten dieses Systems sind in Tab. 3-14 gegeben.

Stoffsystem		Naphthalin / Decalin	
Zustand		Dehydriert	Hydriert
Komponente		Naphthalin	Decalin
CAS-Nummer		91-20-3	91-17-8
Strukturformel			
Summenformel		$C_{10}H_8$	$C_{10}H_{18}$
Molare Masse	/ g/mol	128,17	138,25
Schmelzpunkt	/ °C	80,3	-43 bis -30
Siedepunkt	/ °C	218	187 bis 191
Dampfdruck (20°C)	/ bar		0,00
Flammpunkt	/ °C	80	55,5
Zündpunkt	/ °C	540	235
untere Ex-Grenze	/ vol-%	0,90%	1%
obere Ex-Grenze	/ vol-%	5,90%	6,30%
Gefahrenklasse		Entzündlich, gesundheitsgefährdend, gewässergefährdend	Entzündlich, ätzend, gesundheitsgefährdend, gewässergefährdend
Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol LOHC	-325	
Spez. Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol H_2	-66,3 (Müller et al. 2013)	
Freie spez. Reaktionsenthalpie (Hydrierung, 298,15 K, 1 bar)	/ kJ/mol H_2	-20,5 (Müller et al. 2013)	
Spez. Reaktionsentropie	/ kJ/mol H_2/K	-0,1536	
Umschlagstemperatur	/ °C	158,5	
Thermische Stabilitätsgrenze	/ °C		
Wasserstoffspeicher-Vermögen (ideal)	/ gew-%	7,3%	
Volumetrische Speicherkapazität (ideal)	/ MJ/m ³ LOHC	8.670	
Gravimetrische Speicherkapazität (ideal)	/ MJ/kg LOHC	7,63	
Sonstiges		Reaktion muss in Lösungsmitteln wie Toluol oder eutektischen Lösungen stattfinden. Der reale Wert ist Umsatz-be-grenzt.	

Tab. 3-14: Wesentliche Stoffdaten des Systems Naphthalin / Decalin.

Die Verwendung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Naphthalin ist zunächst naheliegend: Sie bringen die vorteilhaften Eigenschaften von Aromaten mit und bieten viele Bindungsstellen für Wasserstoff an.

Darüber hinaus nähern sich ihre spezifischen Reaktionsenthalpien mit einer zunehmenden Anzahl Ringe denen von heterocyclischen Stoffen wie OH-NEC an. Wie sich die spezifische Reaktionsenthalpie mit der Anzahl Ringe verändert, ist in Abb. 3-5 dargestellt.

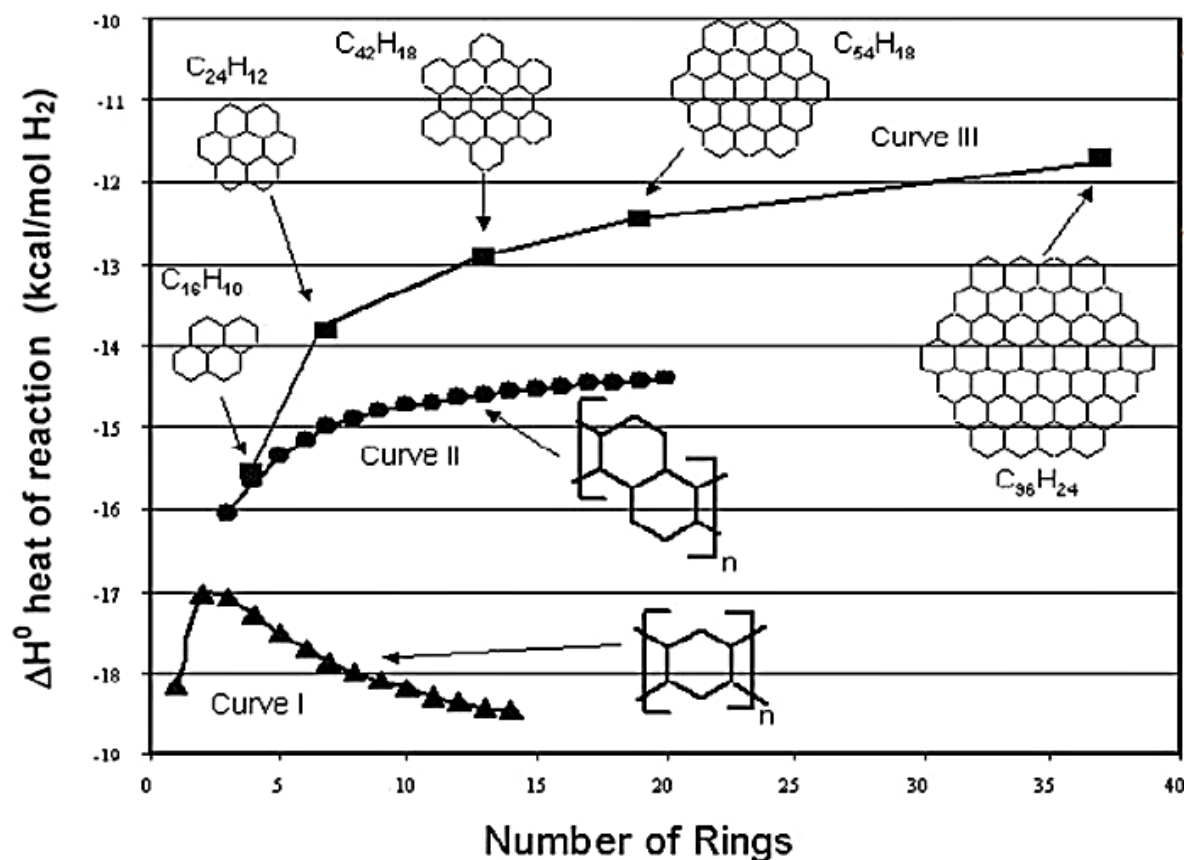


Abb. 3-5: Spezifische Reaktionsenthalpie für die Hydrierung in kcal/mol H₂ zwischen -79,5 kJ/mol H₂ und -41,8 kJ/mol H₂ über der Anzahl Ringe eines PAKs. (Bourane et al. 2016)

Die Arbeitsgruppe um Bourane betrachtete insbesondere Moleküle mit einer spezifischen Reaktionsenthalpie für die Hydrierung von kleiner als -54,5 kJ/mol H₂ (-13 kcal/mol H₂) als geeignete LOHC-Systeme. Bis auf Decalin als kleinstes alicyclisches PAK-Derivat ist jedoch kein größeres PAK bei Raumtemperatur flüssig. Im Schnitt steigt die Schmelztemperatur für jedes zweite Kohlenstoff-Atom um ca. 90 °C an. Neben der sinkenden Reaktionsenthalpie ist zudem eine Fähigkeit zur Dehydrierung für alicyclische PAK-Derivate, die größer als Decalin sind, gar nicht feststellbar. Der Gewichtsanteil Wasserstoff ist durch die wabenartige Anordnung auch auf 7,5 gew-% begrenzt und erreicht mit Naphthalin bereits seinen größten Wert. Die Zugabe von Lösungsmitteln oder die Herstellung eutektischer Mischungen ist zwar möglich, senkt aber die tatsächliche Speicherfähigkeit des Systems. (Cooper et al. 2008; Bourane et al. 2016)

3.4 Handlungsmatrix für die Stoffsysteme zur Verwendung als LOHC

Eine Übersicht über die betrachteten Stoffsysteme ohne Azaborin ist in Abb. 3-6 gegeben. So erreicht bis auf das System Kohlendioxid / Methanol keines der Systeme das endgültige Ziel des U.S. Departments of Energy mit mindestens 9 MJ/kg und 8.280 MJ/m³. Das System Kohlendioxid / Methanol erreicht mit seinen (idealen) Speicherfähigkeiten von 14,9 MJ/kg und 11,9 MJ/m³ dieses Ziel. Kohlendioxid / Ameisensäure, o-Xylen / 1,2-Dimethylcyclohexan und Ethylbenzen / Ethylcyclohexan erreichen das Ziel des U.S. Departments of Energy für das Jahr 2020 von mindestens 6,5 MJ/kg und 4.680 MJ/m³ nicht. Sie werden daher im weiteren Verlauf nicht eingehender betrachtet.

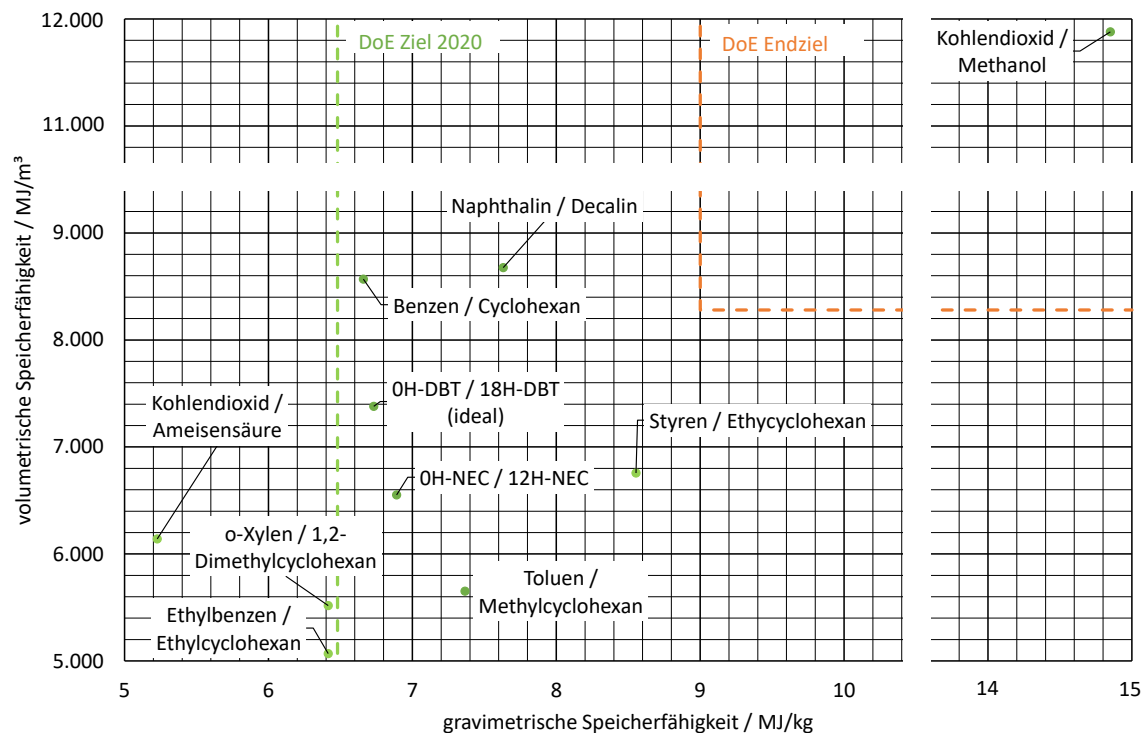


Abb. 3-6: Volumetrische Speicherfähigkeit in MJ/m³ über der gravimetrischen Speicherfähigkeit in MJ/kg der betrachteten Stoffsysteme ohne Azaborin.

Eine Übersicht über die jeweiligen spezifischen Reaktionsenthalpien in kJ/mol H₂ ist in Abb. 3-7 gegeben.

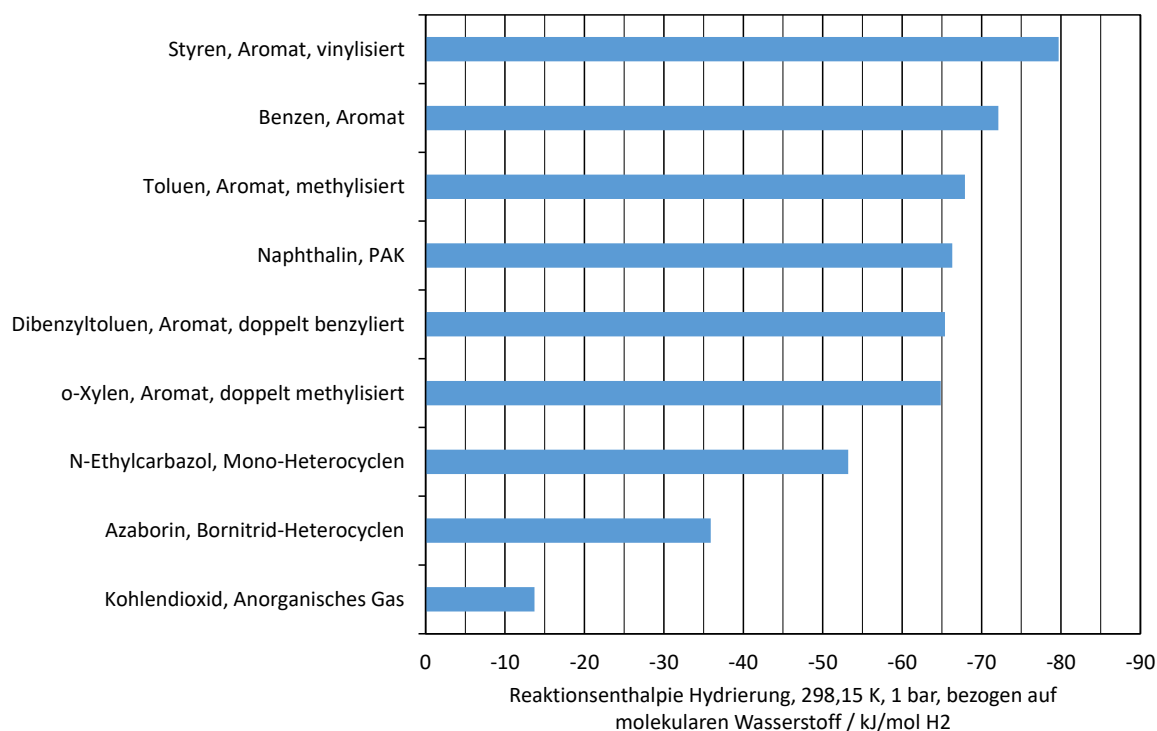


Abb. 3-7: Spezifische Reaktionsenthalpien für die Hydrierung der betrachteten Systeme zu Standardbedingungen in kJ/mol H₂ ohne das System Kohlendioxid / Ameisensäure.

In Abb. 3-7 sind zu den einzelnen Systemen die funktionellen Gruppen eingetragen. So wird näherungsweise ersichtlich, dass funktionelle Gruppen eine vorteilhafte Änderung zu einer niedrigeren Reaktionsenthalpie bewirken können. Anhand des Referenzsystems Benzen / Cyclohexan wird so ebenfalls ersichtlich, dass andere Aromaten häufig günstige Stabilitätseigenschaften bei einer leicht verringerten spezifischen Reaktionsenthalpie besitzen. Bei deutlich geringeren spezifischen Reaktionsenthalpien wie die von Heterocyclen sind, wie in Kap. 3.3.2 und 3.3.3 geschildert, ihre Stabilitätsprobleme entweder nachgewiesen oder es bestehen große Zweifel. Für Kohlendioxid als reines anorganisches Molekül kann dieser Zusammenhang nicht angewendet werden. Lediglich für Aromaten sowie organisch-anorganische Hybride wie OH-NEC und Azaborin ist dies ein geeigneter Indikator. Umgekehrt zeigt das Beispiel Styren, dass hohe spezifische Reaktionsenthalpie die Dehydrierung in einen physikalisch unmöglichen Bereich schieben können (vgl. Abb. 3-4).

Die in Kap. 3.2 geschilderten Anforderungen bilden dann die Bewertungskriterien für die Handlungsmatrix. Für eine hohe Eignung im jeweiligen Punkt für ein LOHC-System wird die Note 5 vergeben. Für keine Eignung im jeweiligen Punkt für ein LOHC-System wird die Note 1 vergeben. Die Kriterien „Verfügbarkeit chemischer und physikalischer Daten“, „Speicherfähigkeit“ sowie „Handbarkeit und prozesstechnische Aspekte“ machen dabei anteilig zusammen zwei Drittel der Gesamtwertung aus. Das verbleibende Drittel entfällt auf „Gesundheit, Sicherheit und Umwelt“ sowie „Ökonomie und Verfügbarkeit“ jeweils zur Hälfte. Zusammen ergeben die fünf Kriterien dann eine gewichtete Gesamtpunktzahl von 1 bis 5. Das System mit der höchsten Gesamtpunktzahl wird im weiteren Verlauf als LOHC-System geplant.

Kriterium	Komponente	Kohlendioxid / Ameisensäure	Kohlendioxid / Methanol	1,2-Dihydro-1,2-azaborin / Bornitrid-analogon zu Cyclohexan	N-Ethylcarbazol / Dodecahydro-N-Ethylcarbazol	Dibenzyltoluen / Perhydro-Dibenzyltoluen
	Punkte	3,1	3,8	2,6	3,4	4,1
	Wichtung					22,2%
Verfügbarkeit chemischer und physikalischer	Punkte	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
	Wichtung					22,2%
Speichervermögen	Punkte	2,0	5,0	4,0	2,0	3,0
	Wichtung					22,2%
Handhabbarkeit (prozesstechnische Aspekte)	Punkte	1,0	1,0	1,0	4,0	5,0
	Wichtung					16,7%
Gesundheit, Sicherheit und Umwelt	Punkte	3,0	3,0	1,0	3,0	3,0
	Wichtung					16,7%
Ökonomie und Verfügbarkeit	Punkte	5,0	5,0	1,0	3,0	4,0

Tab. 3-15: Handlungsmatrix für die Stoffsysteme zur Verwendung als LOHC.

Kriterium	Komponente	Polyzyklisch aromatische Kohlenwasserstoffe / Tercyclohexan	Styren / Ethylcyclohexan	Toluen / Methylcyclohexan	BTX-Aromate / Cyclohexane
	Punkte	3,8	3,6	3,3	3,1
	Wichtung				
Verfügbarkeit chemischer und physikalischer	Punkte	4,0	5,0	5,0	4,0
	Wichtung				
Speichervermögen	Punkte	5,0	4,0	3,0	3,0
	Wichtung				
Handhabbarkeit (prozesstechnische Aspekte)	Punkte	3,0	1,0	1,0	1,0
	Wichtung				
Gesundheit, Sicherheit und Umwelt	Punkte	3,0	3,0	3,0	3,0
	Wichtung				
Ökonomie und Verfügbarkeit	Punkte	4,0	5,0	5,0	5,0

Tab. 3-15 (fortgesetzt)

Aus Tab. 3-15 folgt, dass das System Dibenzyltoluen (OH-DBT) / Perhydro-Dibenzyltoluen (18H-DBT) mit der höchsten Punktzahl von 4,1 das geeignetste Stoffsystem zur Verwendung als LOHC zum derzeitigen Zeitpunkt darstellt.

3.5 Anforderungen an Reaktoren für die reversible Hydrierung und Dehydrierung von OH-DBT / 18H-DBT

OH-DBT hat einen Siedepunkt und eine Zersetzungstemperatur von 390 °C. Es kann ohne Zersetzungserscheinungen dauerhaft bei 350 °C verwendet werden. (Avia Mineralöl AG 2016) Im Folgenden müssen daher Reaktorkonzepte diskutiert werden, die geeignet sind, die Hydrierung und Dehydrierung mit diesem Medium durchzuführen. Durch experimentelle Untersuchungen von der Arbeitsgruppe um Brückner ist davon auszugehen, dass die Hydrierung bei 150 °C und 50 bar Druck stattfindet. Die Dehydrierung wird bei 290 °C und ungefähr Umgebungsdruck stattfinden. Die Verweilzeiten der Flüssigphase τ_L betragen als erste Näherung eine Stunde. (Brückner et al. 2014) Aufgrund des hohen Siedepunkts und des damit einhergehend geringen Dampfdrucks ist davon auszugehen, dass OH-DBT als erste Näherung zu diesen Bedingungen in flüssiger Phase vorhanden ist. Da 18H-DBT eine höhere molare Masse als OH-DBT besitzt, ist ebenfalls von einem gestiegenen Siedepunkt auszugehen. Folglich finden sowohl die Hydrierung als auch die Dehydrierung in Flüssigphase statt.

Da es nicht möglich sein wird, Wasserstoff für die Hydrierung vor der Reaktion in eine andere Phase zu überführen, muss die Flüssigphase mit dem Wasserstoff begast werden. Hydrierungen und Dehydrierungen sind typischerweise katalysierte Reaktionen, bei denen der Katalysator ein mit der aktiven Spezies dotierter Feststoff ist (vgl. Kap. 2.4). Viele Eigenschaften, die für die Hydrierung wichtig sind, sind in die umgekehrte Richtung für die Dehydrierung gleichermaßen wichtig. Ein Reaktor, der für die Hydrierung gut geeignet ist, ist somit auch tendenziell für die Dehydrierung gut geeignet. Durch den Feststoffanteil an suspendiertem Katalysator entfallen für diese heterogen-katalytische Gas-Flüssig-Reaktion alle Gas-Flüssig-Reaktorkonzepte, die nicht in der Lage sind, mit Feststoffen zu arbeiten. Die Zerstäubungsorgane von Sprühtürmen müssen für abrasive Medien speziell verschleißfest ausgekleidet werden. Der hohe übertragene Drehimpuls stellt zudem auch eine Verschleißgefahr für den Katalysator selber dar. In Rieselfilm- bzw. Dünnschicht-Apparaten ist der Ort der Reaktion die Oberfläche des fallenden Films entlang der Wände. Dort Katalysator zu suspendieren ist nicht möglich. Bodenkolonnen bieten eine hohe Oberfläche für den Stoffaustausch. Allerdings lassen die kleinen Öffnungen der speziellen Bodengeometrien keine Feststoffe zu, da Verstopfungsgefahr besteht. Venturiwäscher bringen die Fluide auf hohe Geschwindigkeit, sodass hier ähnlich wie bei Sprühtürmen mit hohen Verschleiß gerechnet werden muss, wenn suspendierter Katalysator versprüht wird. (Salmi et al. 2010)

Die verbleibenden Reaktorarten sind damit Blasensäulen-, Rührkessel-, und Festbett-/Monolith-Reaktoren. In heterogen-katalytischen Gas-Flüssig-Reaktoren, die als Blasensäule ausgeführt sind, wird der Katalysator durch das eintretende Gas in Suspension gehalten. Die Blasensäule funktioniert dann wie ein Dreiphasen-Wirbelschicht-Reaktor. Das Gas dispergiert sich hierbei wie im Zweiphasen-Betrieb. Rührkessel-Reaktoren für heterogen-katalytische Gas-Flüssig-Reaktionen sind ähnlich wie reguläre Rührkessel ausgeführt: Sie besitzen einen Rührer, Stromstörer und Möglichkeiten zur Wärmeübertragung. Der Rührer kann wahlweise mit einer Hohlwelle zum Gastransport (z. B. Rohrrührer) oder mit einer Vollwelle (z. B. Scheibenrührer) ausgeführt sein (Zlokarnik 1999). Zur Wärmeübertragung können auf den Mantel Halbrohre aufgeschweißt und/oder eine innenliegende Rohrschlange eingesetzt werden. In einem Festbett-Reaktor für heterogen-katalytische Gas-Flüssig-

Reaktionen wird ein Festbett mit dem Katalysator durch eine gleichmäßige Flüssigkeitsaufgabe mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm als Rieselfilm benetzt. An der Oberfläche und in den Poren des Katalysators reagiert dieser Film dann mit dem Gas. (Salmi et al. 2010)

3.5.1 Fluidrückhalt und Fluidmitriss

Der Flüssigkeitsrückhalt (*Liquid holdup*) und der Gasrückhalt (*Gas holdup*) sind bedeutende Kenngrößen zur Beschreibung von zweiphasigen Strömungen. In den meisten Fällen ist es für den Stoff- und Wärmeübergang günstiger, den Reaktor im Gegenstrom-Betrieb zu betreiben. So ist die treibende logarithmische Konzentrations- bzw. Temperaturdifferenz größer als im Gleichstrombetrieb. Im Gegenstrom-Betrieb ist es allerdings möglich, dass das Gas im Betrieb ausreichend hohe Strömungsgeschwindigkeit erreicht, um die Flüssigkeit zu bremsen, in der Schwebelage zu halten oder sogar auszutragen. Dieses Verhalten wird als Flüssigkeitsrückhalt oder Fluten bezeichnet. So wird das Konzentrationsprofil ungewollt verändert. (Salmi et al. 2010)

Beim Begasen von Flüssigkeiten, durch Einleiten von Wasserstoff zur Hydrierung oder das Ausgasen des beladenen Wasserstoffträgers bei der Dehydrierung, verdrängt das Gasvolumen einen Teil des Flüssigkeitsvolumens. Folglich dispergiert sich in der Flüssigphase eine Gasphase, die den Flüssigkeitsspiegel anhebt. Dieser Zustand wird Gasrückhalt (*Gas holdup*) genannt. Bei einem großen Volumenanteil der Flüssigphase muss daher eine Anhebung des Flüssigkeitsspiegels berücksichtigt werden. (Hikita et al. 1980) Analog zum Flüssigkeitsrückhalt kann Gasrückhalt auch durch zu hohe Strömungsgeschwindigkeiten der gegenströmenden Fluidphase geschehen.

Der Flüssigkeitsmitriss (*Liquid entrainment*) kann insbesondere beim Austritt von Gasblasen aus der Oberfläche einer Flüssigkeit auftreten. Insbesondere bei großem Flüssigkeitsrückhalt oder im Gleichstrom-Betrieb muss daher der Reaktortyp in der Lage sein, auch bei geringem Flüssigkeitsmitriss im geplanten Betrieb operieren zu können. (Lau et al. 2005)

3.5.2 Volumenbezogene Oberfläche

Der Reaktor muss in der Lage sein, eine möglichst große volumenbezogene Oberfläche zwischen dem Gas und der Flüssigkeit sowie der Flüssigkeit und dem Feststoff herzustellen. So ist ein ausreichender Stofftransport sichergestellt.

3.5.3 Wärmedurchgang

Bei der Hydrierung und Dehydrierung von Aromaten wie OH-DBT und 18H-DBT müssen große Mengen Wärme zu- bzw. abgeführt werden. Die adiabate Temperaturerhöhung kann einige Hundert Kelvin betragen. Im Idealfall ist es daher möglich, Apparate-integriert die Wärmeübertragung durchzuführen.

3.5.4 Flexibilität

Bei Katalysatoren, die in der Flüssigphase suspendiert sind, muss gewährleistet sein, dass eine Abtrennung und Regeneration oder Wiederaufnahme des Katalysators in die Flüssigphase möglich ist. Idealerweise ist außerdem gewährleistet, dass derselbe Reaktortyp sowohl für die Hydrierung als auch für die Dehydrierung gleichermaßen geeignet ist.

3.5.5 Skalierbarkeit

Im Maßstab großer Anlagen erlaubt ein vollkontinuierlicher Betrieb die Nutzung von Synergieeffekten wie Wärmeübertrager-Netzwerken zur Energierückgewinnung. Für die Pilotanlage sollte daher bereits eine Möglichkeit zum vollkontinuierlichen Betrieb gegeben sein, um die Skalierung zu erleichtern.

Der Reaktor muss daher in der Lage sein, ein breites Prozessfenster und verschiedene Betriebsweisen abzudecken. Außerdem sollte seine Skalierung aus dem Pilotmaßstab in eine Großanlage nach technischen Erfahrungsregeln möglich sein.

3.6 Reaktoren für die Hydrierung und Dehydrierung

Die in Kap. 3.5 geschilderten Anforderungen an Reaktoren werden nun auf die konkreten Reaktortypen für die Hydrierung und Dehydrierung angewandt. Analog zur Wahl des Stoffsystems bildet dies dann die Grundlage für eine Handlungsmatrix über die Wahl des Reaktors.

3.6.1 Begaster Rührkessel-Reaktor

In einem begasten Rührkessel-Reaktor stellt der Rührer den wesentlichen kinetischen Energieeintrag in die Reaktionsmischung dar. Folglich müssen Rührertypen gewählt werden, die sowohl in der Lage sind, Gas zu transportieren, Katalysator zu suspendieren und diese Mischphase in axialer und radialer Richtung umzuwälzen. Geeignete Rührertypen sind beispielsweise Rohrrührer für die Hydrierung und Rohr- oder Scheibenrührer für die Dehydrierung. Beispielhafte Ausführungen hierfür sind in dargestellt.

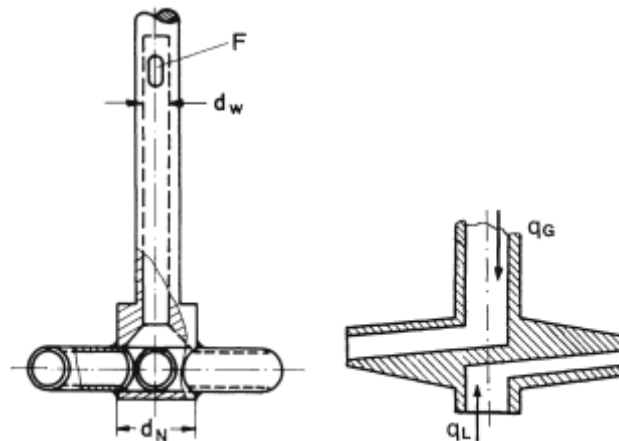


Abb. 3-8: Abbildungen eines hohlgebohrten Rohrrührers (links) und eines hohlgebohrten Scheibenrührers (rechts). (Zlokarnik 1999)

Die Reaktion findet in der Flüssigphase statt, die den Großteil des Volumens des Reaktors ausmacht. Flüssigkeitsrückhalt ist somit ein untergeordnetes Problem. Durch die Begasung der Flüssigkeit muss jedoch der Gasrückhalt und Flüssigkeitsmitriss berücksichtigt werden.

Die volumenbezogene Oberfläche ist bei diesem Reaktortyp stark abhängig von der eingetragenen Rührerleistung. Im Gegensatz zu Dreiphasen-Reaktoren mit dünnen Flüssigkeitsschichten enthält der Stofftransport hier zusätzlich einen Diffusionsschritt: Das Gas muss über die Flüssig-Gas-Grenzschicht in die Flüssig-Phase und schließlich an die Katalysator-Oberfläche diffundieren. Daher ist hier mit einem geringeren Stofftransport als bei einem Dreiphasen-Festbett-Reaktor zu rechnen. Die Zu- und Abfuhr von Wärme kann in diesem Reaktor durch eingesetzte Rohrschlangen und/oder aufgeschweißte Halbrohre stattfinden. Der Wärmedurchgang ist durch den hohen Volumenanteil der Flüssigphase erwartbar höher als in einem Dreiphasen-Festbett-Reaktor. Aufgrund des suspendierten Katalysators kann die Abtrennung sich der Flüssigphase im Sumpf des Reaktors schwierig gestalten. Insbesondere Pumpen und Wärmeübertrager können dadurch Erosion und zusätzliches Fouling erleiden. Dieser Reaktortyp ist als CSTR leicht zu skalieren, aber als begaster Rührkessel in

einer heterogenen Katalyse häufig auf den Batch-Betrieb und kleine Kapazitäten begrenzt. (Salmi et al. 2010)

3.6.2 Dreiphasen-Wirbelschicht-Reaktor

Für Dreiphasen-Wirbelschicht-Reaktoren besteht ein Zusammenhang zwischen volumenbezogener Oberfläche und Flüssigkeitsrückhalt: Ein hoher Energieeintrag in die Blasenbildung begünstigt die Bildung einer hohen Oberfläche. Bei einem zu hohen Energieeintrag führt dies aber zu einer Phasentrennung durch Blasenkoaleszenz. Es bilden sich dann diskrete Phasengrenzen aus, bei denen Blasen scheibenweise über den gesamten Reaktor-Querschnitt die Flüssigkeit bewegen. Ähnlichkeitstheoretische Korrelationen zur Bestimmung von dispersen Fluiden in Fluiden sind leicht verfügbar, aber ohne konkrete Tropfen- und Blasendurchmesser-Messungen meist unbrauchbar. Im Hinblick auf die geringe Dichte von Wasserstoff ist für eine gegebene Kapazität mit hohen Gasgeschwindigkeiten zu rechnen.

Stofftransport-Widerstände durch Diffusion innerhalb des Katalysators haben bei diesem Reaktortyp einen großen Einfluss auf seine Aktivität und Selektivität. Im Gegensatz zum begasten Rührkessel ist Rückvermischung für die Reaktion ein wesentliches Problem. Gleichzeitig hilft die Rückvermischung aber den Reaktor isotherm zu betreiben. Es gibt zwar Möglichkeiten zum Einbau von Wärmeübertragern. Die Auslegung des Strömungsverhaltens wird dadurch aber erheblich komplizierter. Aufgrund einer erwartbar signifikanten adiabaten Temperaturänderung ist ein isothermer Betrieb ohne Wärmeübertrager vermutlich nicht möglich. Ähnlich wie bei begasten Rührkessel-Reaktoren ist auch hier die Handhabung des Katalysators ein Problem für Pumpen und Wärmeübertrager und es müssen geeignete Maßnahmen getroffen werden. (Salmi et al. 2010)

3.6.3 Dreiphasen-Festbett-Reaktor

Ähnlich wie in Dreiphasen-Wirbelschicht-Reaktoren wirken sich auch in diesem Reaktortyp hohe Gasgeschwindigkeiten nachteilig auf den Flüssigkeitsrückhalt und die volumenbezogene Oberfläche aus, da das Fließen des Films behindert wird. Als durchströmtes Festbett ist darüber hinaus mit einem erheblichen Druckverlust zu rechnen. Auch hier muss der Stofftransport so optimiert werden, dass die Diffusion innerhalb des Katalysators unterbunden wird, damit aktive Zentren nicht mit inerten Komponenten wie Produkten belegt werden. Im Gegensatz zu den anderen Reaktortypen ist hier bei mehr als einer Phase nur noch ein nahezu adiabater Betrieb möglich. Eine geeignete Maßnahme wäre die Auslegung als Hordenreaktor, der in mehreren Stufen die Reaktion durchführt und zwischenkühlt. Dieser Reaktortyp ist eine typische Reaktorform für den vollkontinuierlichen Betrieb, allerdings nur wenn dies adiabatisch und im fallenden Gleichstrom geschieht.

3.7 Handlungsmatrix für die Wahl des Reaktortyps

Für eine hohe Eignung im jeweiligen Punkt für einen Reaktortyp wird die Note 5 vergeben. Für keine Eignung im jeweiligen Punkt für den Reaktortyp wird die Note 1 vergeben. Die Kriterien werden alle gleich hoch gewichtet. Zusammen ergeben die fünf Kriterien dann eine Gesamtpunktzahl von 1 bis 5. Das System mit der höchsten Gesamtpunktzahl wird im weiteren Verlauf als Reaktortyp für die Hydrierung bzw. Dehydrierung geplant. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Hydrierung und Dehydrierung ergibt sich aus den unterschiedlichen Druckniveaus (vgl. Abb. 2-7). Folglich ist bei geringeren Drücken von einer geringeren Gasdichte und damit steigender Gasbelastung des Reaktors zu rechnen. Für Reaktorkonzepte, für die die volumenbezogene Oberfläche kein Freiheitsgrad ist, wirkt sich dies daher negativ auf ihre Bewertung bei der Dehydrierung aus. Aus den in Kap. 3.5 und

3.6 geschilderten Anforderungen und Eigenschaften ergibt sich die Handlungsmatrix für die Wahl des Reaktortyps in Tab. 3-16.

Kriterium		Fluidrück- halt / -mitriss	Volumen- bezogene Oberfläche	Wärme- durchgang	Flexibilität	Skalierbar- keit
Reaktortyp	Punkte					
Begaster Rührkessel-Reaktor	4,0	5,0	3,0	5,0	3,0	4,0
Drei-Phasen-Wirbel- schicht-Reaktor	2,8	3,0	2,0	3,0	3,0	3,0
Drei-Phasen-Festbett- Reaktor	2,6	1,0	1,0	1,0	5,0	5,0

Tab. 3-16: Handlungsmatrix für die Wahl des Reaktortyps für die Hydrierung.

Aus Tab. 3-16 folgt, dass für die Hydrierung ein begaster Rührkessel-Reaktor verwendet wird. Die Handlungsmatrix des Reaktortyps für die Dehydrierung ist in Tab. 3-17 dargestellt.

Kriterium		Fluidrück- halt / -mitriss	Volumen- bezogene Oberfläche	Wärme- durchgang	Flexibilität	Skalierbar- keit
Reaktortyp	Punkte					
Begaster Rührkessel-Reaktor	4,2	5,0	3,0	5,0	5,0	3,0
Drei-Phasen-Wirbel- schicht-Reaktor	3,2	3,0	2,0	4,0	4,0	3,0
Drei-Phasen-Festbett- Reaktor	2,2	3,0	1,0	1,0	1,0	5,0

Tab. 3-17: Handlungsmatrix für die Wahl des Reaktortyps für die Dehydrierung.

Aus Tab. 3-17 folgt, dass für die Dehydrierung ein begaster Rührkessel-Reaktor verwendet wird.

4 Hydrierung von Dibenzyltoluen

Da das Stoffsystem OH-DBT / 18H-DBT und der Reaktortyp als begaster Rührkessel-Reaktor gewählt sind, kann die eigentliche Konzeptionierung der Anlagen erfolgen. Im ersten Schritt wird hierzu die Hydrierung betrachtet: Da es aktuell so gut wie keinen Markt für die hydrierte Variante 18H-DBT gibt, bestimmt der Umsatz der Hydrierung die Zusammensetzung des letztlich zu verkaufenden Produktes. Die Zusammensetzung dieses Produktes als reines 18H-DBT oder Gemisch aus OH-DBT und 18H-DBT und ihre aus der Kostenschätzung resultierende fixe Investition bestimmen dann die Eingangsparameter für die verfahrenstechnische Dimensionierung der Dehydrierung und die Wirtschaftlichkeitsberechnung der gekoppelten Anlagen. Wie in Kap. 3.3.1 geschildert, stehen zurzeit kein Patent und keine Publikation für den Hydrierungsprozess zur Verfügung. Daher wird als Referenzsystem das System Benzen / Cyclohexan gewählt. Die Design Basis wird im Folgenden dargestellt.

4.1 Design Basis

Die Hydrierung von Benzen zu Cyclohexan ist im vollkontinuierlichen Maßstab realisiert und erfolgt in Jahreskapazitäten größer als 100.000 t/a als Gasphasen-Hydrierung (Campbell 2011). Zur Konzeptionierung der Hydrierungsanlage wird zunächst als Faktor von Großanlage zur Pilotierung von 5 angesetzt, da sich unterschiedliche Apparate nicht beliebig skalieren lassen. Für die Hydrierung von Benzen zu Cyclohexan werden 3 Wasserstoff-Moleküle benötigt. Die Reaktionsgleichung ist in (Gl. 3-12) gegeben. Bei der Hydrierung von Benzen zu Cyclohexan werden bei einer spezifischen Reaktionsenthalpie von $-72,1 \text{ kJ/mol H}_2$ frei. Dies entspricht einer Reaktionsenthalpie von $-216,4 \text{ kJ/mol}$. Bei der Hydrierung von OH-DBT zu 18H-DBT werden 9 Wasserstoff-Moleküle benötigt und eine spezifische Reaktionsenthalpie von $-65,4 \text{ kJ/mol H}_2$ frei. Dies entspricht einer Reaktionsenthalpie von $-588,5 \text{ kJ/mol}$. Die Reaktionsgleichung ist in (Gl. 3-4) gegeben. Für eine näherungsweise konstante molare Energiebilanz kann der Quotient dieser beiden Reaktionsenthalpien als Skalierungsfaktor berechnet werden:

$$\text{Skalierungsfaktor} = \frac{\Delta_R H_{\text{OH-DBT}}}{\Delta_R H_{\text{C}_6\text{H}_6}} \quad (\text{Gl. 4-1})$$

Aus (Gl. 4-1) ist ersichtlich, dass für einen gegebenen Umsatz bei der Hydrierung von OH-DBT 2,72-mal so viel Energie frei wird, wie bei der Hydrierung von Benzen. Daher wird näherungsweise dieser Skalierungsfaktor mit 2,72 angesetzt. Durch diesen Ansatz ist sichergestellt, dass die vorkommenden Reaktionswärmen zumindest näherungsweise auskoppelbar sind. Die Betriebsstunden pro Jahr werden mit 8.000 h/a angesetzt, was einem Stillstandsanteil von ca. 10% entspricht. So berechnet sich die Kapazität der Pilotanlage nach Tab. 4-1 für 18H-DBT zu 920 kg/h.

	Formelzeichen	Einheit	Wert
Betriebsstunden		h/a	8.000
Kapazität Großanlage Benzen - Cyclohexan	$K_{C_6H_{12},1}$	t/a	100.000
		kg/h	12.500
Skalierungsfaktor Pilotierung			5
Kapazität Pilotanlage Benzen - Cyclohexan	$K_{C_6H_{12},2}$	kg/h	2.500
Skalierungsfaktor	$\frac{\Delta_R H_{OH-DBT}}{\Delta_R H_{C_6H_6}}$		2,72
Kapazität Pilotanlage 18H-DBT	$K_{18H-DBT}$	kg/h	918,7
(gerundet)		kg/h	920

Tab. 4-1: Design Basis für die Hydrierung von OH-DBT.

Als generelle Annahme wird die Errichtung der Anlage in Deutschland in einem bestehenden Chemieparkgelände geplant. Daraus folgt, dass die Baufläche kein Neuland ist und Anschlüsse für Betriebsmittel wie Kesselspeisewasser, Dampf, Kühlwasser und Elektrizität bestehen. Die Aufbereitung und Bereitstellung von Kesselspeisewässern, Dämpfen, Kühlwässern und die Bereitstellung von Elektrizität, zusammengefasst als Serviceanlagen, wird hier als außerhalb der Anlagengrenzen betrachtet. Ebenso sind keine Pufferkapazitäten für Rohstoffe, Betriebsmittel und Produkte Teil der Auslegung der Anlage. Insbesondere gasförmige Medien benötigen jedoch Pufferkapazitäten zur Verminderung von plötzlichen Druckänderungen und instabilen Regelsystemen. Ebenso wird die Notfall-Entleerung des Reaktors und der damit verbundene Fackelanschluss als außerhalb der Anlagengrenzen betrachtet. Die Versorgung mit Niederdruck-Wasserstoff erfolgt aus einem Pipeline-Anschluss. Derzeit existieren in Deutschland zwei Wasserstoff-Pipelines: Die Rhein-Ruhe-Pipeline von Air Liquide sowie die Leuna-Pipeline der Linde AG. Die dort verfügbaren Betriebsdrücke sind in Tab. 4-2 aufgeführt. Aufgrund der aufgeführten Betriebsdrücke beträgt der Mindest-Betriebsdruck des Niederdruck-Wasserstoffs 17 bar.

Pipeline	Betreiber	Betriebsdruck
Rhein-Ruhr-Pipeline	Air Liquide	17 – 22
Leuna-Pipeline	Linde AG	20 – 25; 50

Tab. 4-2: Betriebsdrücke von Wasserstoff-Pipelines in Deutschland. (Krieg 2012)

Die Versorgung und Verladung von OH-DBT und 18H-DBT kann als flüssige Medien sowohl per Schiene als auch per LKW geschehen und wird hier nicht weiter betrachtet.

Die Nummerierungen der Apparate und Maschinen setzen sich zusammen aus:

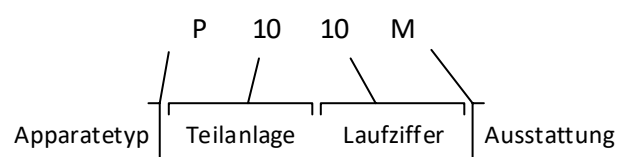


Abb. 4-1: Schema für die Bezeichnung der Nummerierungen für Apparate und Maschinen in dieser Arbeit.

Für die Punkte „Apparatetyp“ und „Ausstattung“ werden in den Nummerierungen für Apparate und Maschinen in Abb. 4-1 Buchstaben-Kennungen nach Tab. 4-3 gewählt.

Kürzel	Apparatetyp
C	Reaktoren
B	Behälter, Tanks, Entspannungsbehälter
A	Sonstige Apparate wie Dosierschnecken und Zykclone
W	Wärmeübertrager
P	Pumpen
V	Verdichter
M	Motoren / Antriebe

Tab. 4-3: Buchstabenkürzel und ihre Bedeutung für die Punkte „Apparatetyp“ und „Ausstattung“ für die Nummerierung von Apparaten und Maschinen.

Als „Ausstattung“ werden hierbei Apparate und Maschinen bezeichnet, die für den Betrieb des übergeordneten Apparates oder der übergeordneten Maschine unersetzlich sind. So ist der Wärmeübertrager C1001W unersetzlich für Betrieb des Reaktors C1001, da in der Planung des Reaktors C1001 der Wärmeübertrager C1001W als eingesetzte Rohrschlange angedacht war. Typischerweise werden Motoren und Antriebe als „Ausstattung“ betrachtet. Die Teilanlagen der Hydrierung sind in Tab. 4-4 aufgeführt.

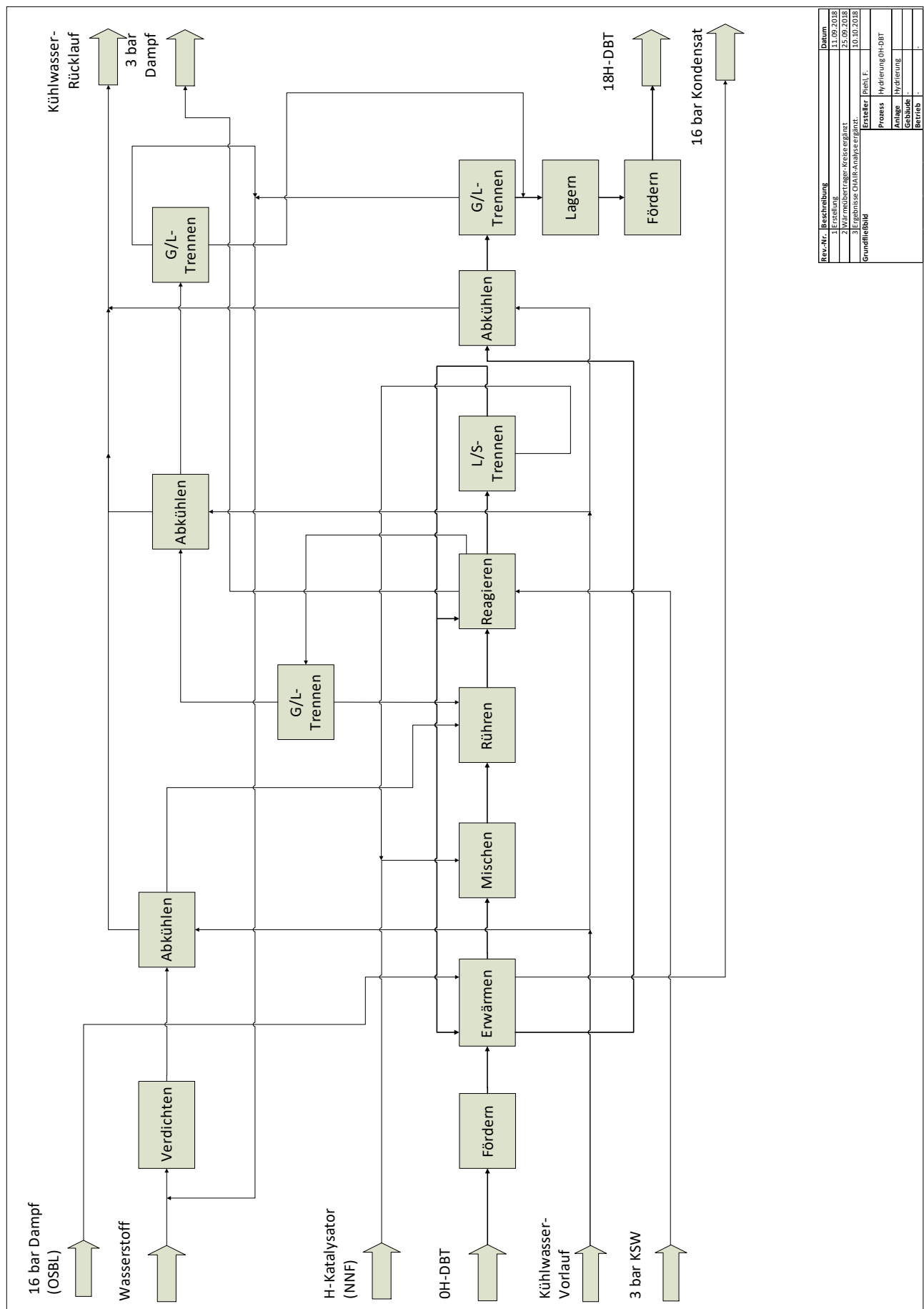
Ziffer Teilanlage	Teilanlage
10	Reaktion
20	Verdichtung
30	Trennung

Tab. 4-4: Nummerierung der Teilanlagen im Hydrierungsprozess.

Die Trennung der in Tab. 4-4 aufgeführten drei wesentlichen Teilschritte ist sinnvoll, da dies die wesentlichen Schritte sind, die sowohl die Hydrierung als auch die Dehydrierung durchlaufen muss.

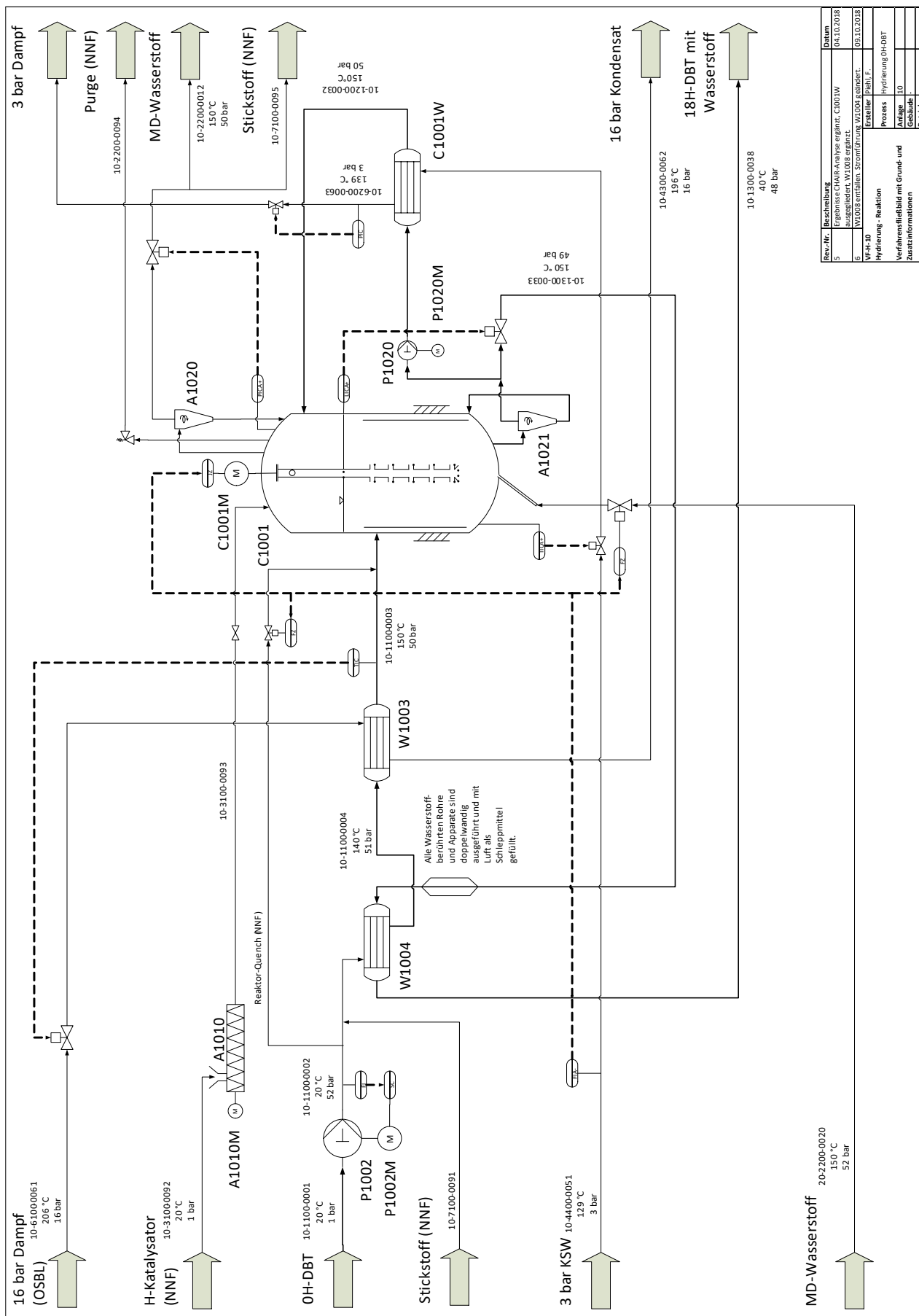
4.2 Prozessbeschreibung

Das Grundfließbild der Hydrierung ist in Abb. 4-2 als Vektorgrafik und im Anhang als PDF- und Visio 2013-Datei hinterlegt. Die Verfahrensfließbilder der Hydrierung sind in den Abb. 4-3 bis 4-5 im Anhang als PDF- und Visio 2013-Datei hinterlegt. Ströme, die zeitlich nur stark begrenzt betrieben werden, zum Beispiel im Fall von Havarien oder Anfahrbetrieben, sind in den Verfahrensfließbildern als *Normally No Flow* (NNF) gekennzeichnet.



Rev.-Nr.	Beschreibung	Datum
1	Erstellung	15.09.2018
2	Überarbeitet (Lager, Kessel ergänzt)	25.09.2018
3	Ergebnisse GMA-Analyse ergänzt	10.10.2018
Grundfließbild		
Ersteller	Recht. F.	
Prozess	Hydrierung OH-DBT	
Anlage	Hydrierung	
Gebäude		
Betrieb		

Abb. 4-2: Grundfließbild der Hydrierung.



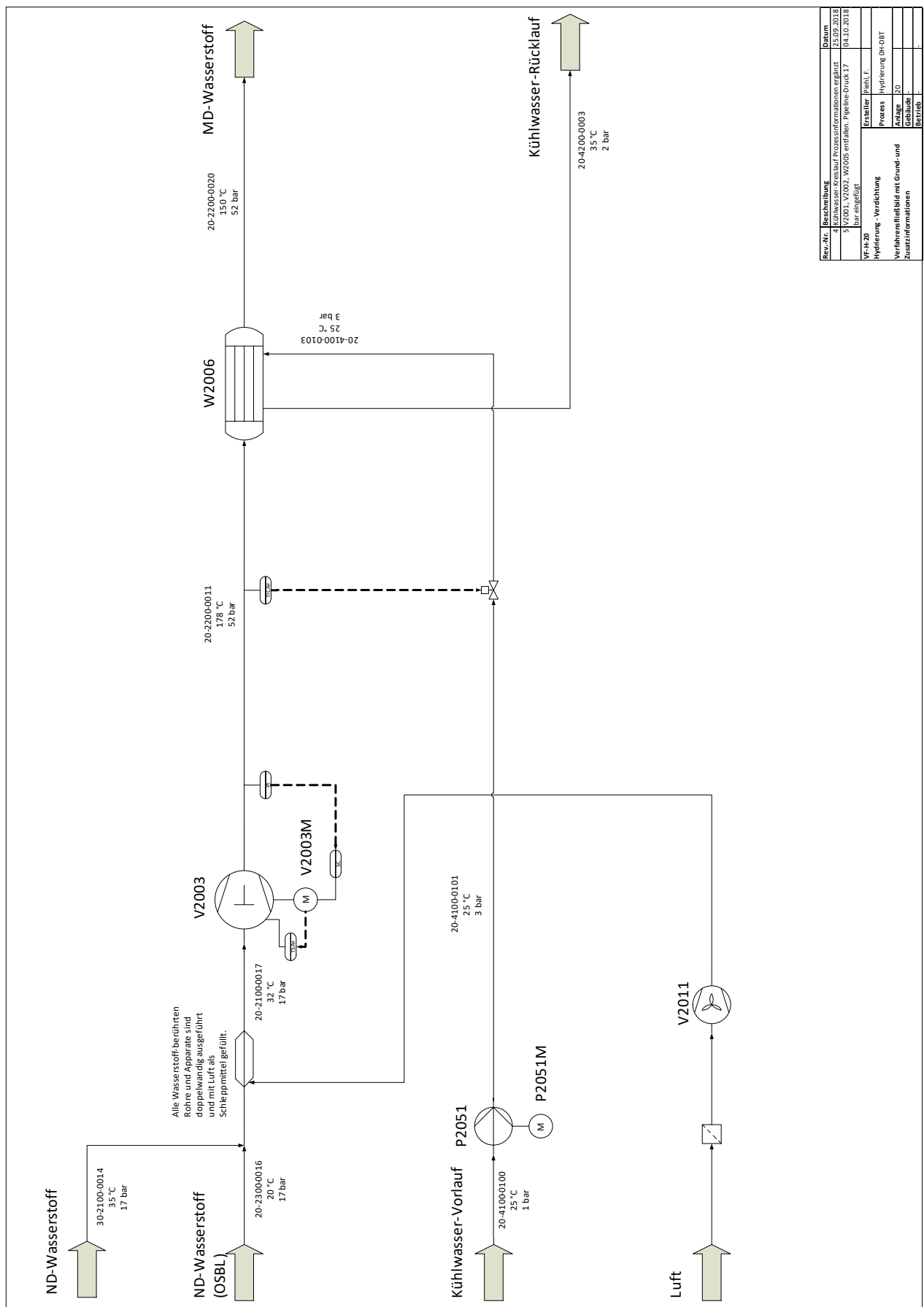


Abb. 4-4: Verfahrensfließbild der Hydrierung mit Grund- und Zusatzinformationen, Teilanlage 20, Verdichtung.

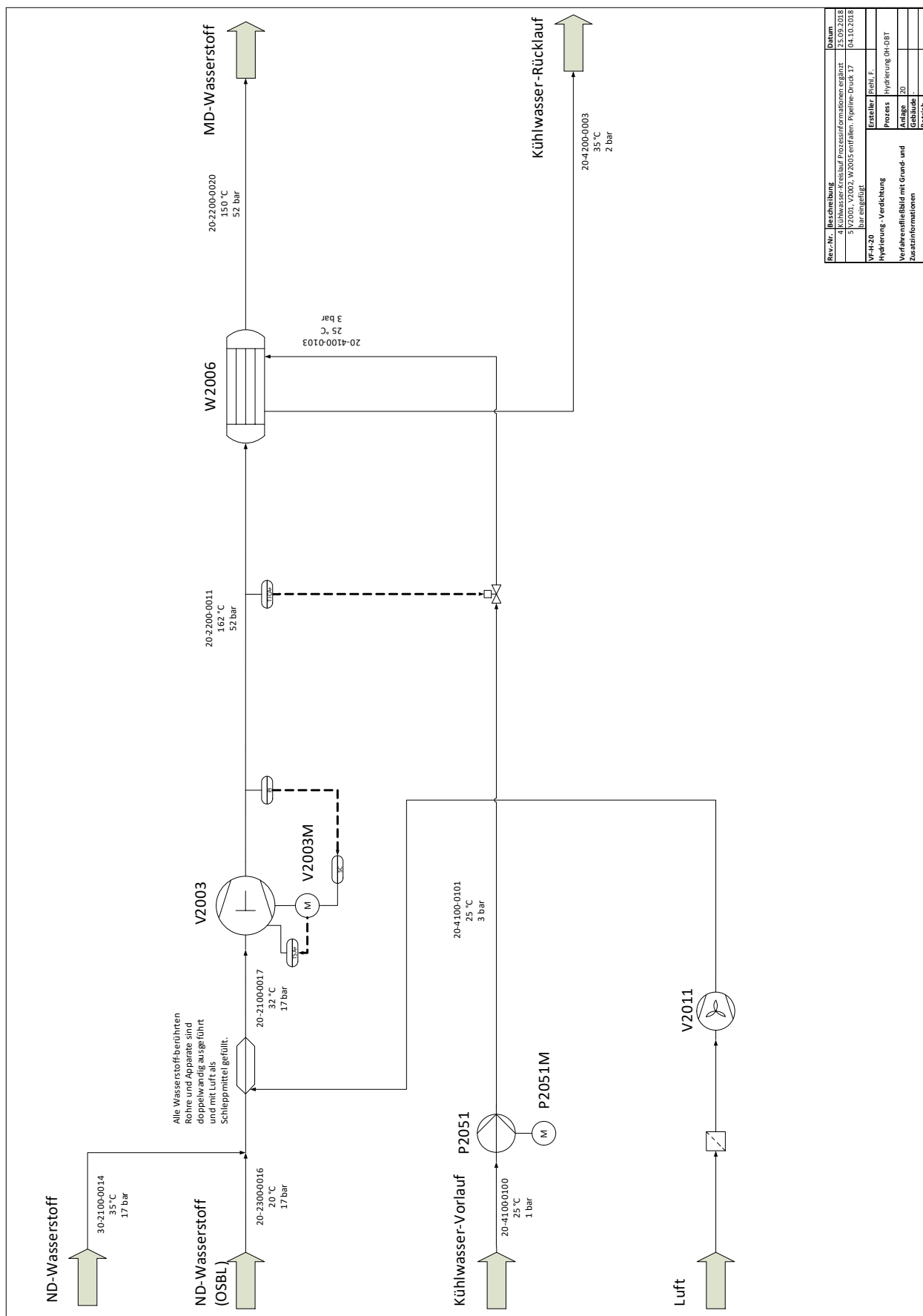


Abb. 4-5: Verfahrensfließbild der Hydrierung mit Grund- und Zusatzinformationen, Teilanlage 30, Trennung.

Stickstoff zur Inertisierung erreicht im Anfahrbetrieb die Teilanlage 10 (Reaktion). Er durchströmt und inertisiert in drei Spülvorgängen den Vorwärmer W1004, den Vorwärm-Kondensator W1003, den Reaktor C1001, den Kühler des Reaktors C1001W und den Zyklon am Reaktor-Kopf A1020. Der Stickstoff verlässt dann über einen Bypass die Anlage vor Eintritt in den Anlagenteil 30 (Trennung).

Der H-Katalysator (Ruthenium auf Aluminiumoxid-Träger) erreicht im Anfahrbetrieb die Teilanlage 10 (Reaktion) zu Umgebungsbedingungen von 20 °C und 1 bar. Die druckdichte Dosierschnecke A1002 dosiert den H-Katalysator in den Reaktor C1001.

OH-DBT erreicht im Anfahr- und Regelbetrieb zu Umgebungsbedingungen von 20 °C und 1 bar die Anlagengrenzen der Teilanlage 10 (Reaktion). Die Hubkolbenpumpe P1002 pumpt das OH-DBT auf einen Druck von 52 bar. Der Volumenstrom des OH-DBTs wird über eine Volumenstromüberwachung und einen Frequenzumrichter an der Hubkolbenpumpe P1002 eingestellt. Das kalte OH-DBT strömt dann in den Mantel des Vorwärmers W1004, der als Rohrbündel-Wärmeübertrager ausgeführt ist. Der Vorwärmer W1004 wird ungeregelt betrieben. Auf der Rohrseite des Vorwärmers W1004 fließt heißes Produkt aus dem Sumpf des begasten Rührkessel-Reaktors C1001 im Gegenstrom. OH-DBT verlässt den Mantel des Vorwärmers W1004 mit ca. 140 °C und einem Druck von 51 bar. Das vorgewärmte OH-DBT strömt in die Rohrseite des Vorwärm-Kondensators W1003. Im Mantel des W1003 kondensiert 16 bar Dampf mit einer Überhitzung von 5 K. Dieser 16 bar Dampf wird von externen Betriebsmittelnetzen außerhalb der Anlagengrenzen zugekauft. Der eingehende Dampfstrom wird über eine Temperaturregelung am Auslass der Rohrseite über ein Regelventil reguliert. Das 16 bar Kondensat verlässt mit 5 °C Unterkühlung zur Aufbereitung und Verdampfung die Anlage. OH-DBT verlässt den Vorwärm-Kondensator dann auf der Rohrseite mit einer Temperatur von 150°C und einem Druck von 50 bar. OH-DBT strömt dann in den isotherm betriebenen, begasten Rührkessel-Reaktor C1001.

Niederdruck-Wasserstoff aus einem Pipeline-Anschluss erreicht die Teilanlage 20 (Verdichtung) im Regelbetrieb mit 20 °C und mindestens 17 bar. Dieser Niederdruck-Wasserstoff wird mit recirkuliertem, aufbereitetem Niederdruck-Wasserstoff mit 35 °C und 17 bar aus dem Kopfstrom des Reaktor C1001 vermischt. Diese Mischung erreicht den Hubkolbenverdichter V2003 mit 32 °C und 17 bar. Der Hubkolbenverdichter V2003 verdichtet den Niederdruck-Wasserstoff auf 52 bar zu Mitteldruck-Wasserstoff. Dabei erwärmt sich der Mitteldruck-Wasserstoff auf 162 °C. Eine Steuerung sichert den Hubkolbenverdichter V2003 gegen zu hohe Auslasstemperaturen. Eine Drucküberwachung am Auslass des Hubkolbenverdichters V2003 regelt die Leistungsaufnahme des Hubkolbenverdichters V2003 über einen Frequenzumrichter. Der Mitteldruck-Wasserstoff erreicht zu den Bedingungen den Wasserstoff-Zwischenkühler W2006 und strömt rohrseitig in diesen Rohrbündel-Wärmeübertrager. Dort wird mit Kühlwasser aus dem Kühlwasser-Vorlauf mantelseitig zu einer Einlasstemperatur von 25 °C der Mitteldruck-Wasserstoff im Gegenstrom-Betrieb auf 150 °C abgekühlt. Der Mitteldruck-Wasserstoff verlässt die Teilanlage 20 (Verdichtung) und betritt die Teilanlage 10 (Reaktion). Das Kühlwasser verlässt als Kühlwasser-Rücklauf den Wasserstoff-Zwischenkühler W2006 mantelseitig und dann die Anlagengrenzen mit 35 °C und 2 bar. Der Volumenstrom des Kühlwasser-Vorlaufs wird mit einem Regelventil vor dem Einlass auf der Mantelseite über eine Temperaturüberwachung der Einlasstemperatur auf der Rohrseite geregelt. Der Kühlwasser-Vorlauf erreicht die Anlagengrenzen mit 25 °C und 1 bar. Der benötigte Volumenstrom und Druck des Kühlwasser-Vorlaufs von 3 bar wird über die Kreislpumpe P2051 realisiert.

In der Teilanlage 10 (Reaktion) strömt der Mitteldruck-Wasserstoff in den begasten Rührkessel-Reaktor C1001 über einen bündig am Reaktorboden installierten Einlauf und wirbelt so den suspendierten Katalysator auf. Der Mitteldruck-Wasserstoff dispergiert sich in der Reaktionsmischung und wird zusätzlich durch einen als Rohrrührer ausgeführten Hohlrührer beim Austritt aus der Flüssigkeit im Gasraum des Reaktors wieder angesaugt und re-dispergiert. Ein Sicherheitsventil am Kopf des Reaktors C1001 sichert den Reaktor gegen Überdruck und führt zu einer Purge-Leitung und Fackel außerhalb der Anlagengrenzen. Der begaste Rührkessel-Reaktor C1001 verfügt über integrierte Zyclone zur Gas-Flüssig-Abtrennung am Kopf und zur Flüssig-Feststoff-Abtrennung am Sumpf. Der Zyklon am Reaktor-Kopf A1020 scheidet mitgerissene Flüssigkeit ab und führt sie dem begasten Rührkessel-Reaktor C1001 wieder zu. Heißer Mitteldruck-Wasserstoff mit 150 °C und 50 bar verlässt den Zyklon A1020 dann über seinen Kopfstrom. Dieser Mitteldruck-Wasserstoff ist dann getrocknet und enthält noch kleine Mengen organische Dämpfe.

Der Hydrozyklon am Reaktor-Sumpf A1021 scheidet den suspendierten Katalysator ab, sodass der Perhydro-Dibenzyltoluen-Katalysator-Slurry mit Wasserstoff in Lösung den Hydrozyklon A1021 über den Sumpfstrom im Reaktor verbleibt. Über eine Verzweigung im Kopfstrom reguliert ein Regelventil den Volumenstrom, der den Reaktor verlässt, als Füllstandsregelung. Der zirkulierte Kopfstrom wird zur Überwindung der hydrostatischen Druckdifferenz des begasten Rührkessel-Reaktors C1001 von der Pumpe P1020 ca. 1-2 bar höher gepumpt. Dann betritt dieser Kopfstrom rohrseitig den Kühler des Reaktors C1001W. Der Kühler des Reaktors C1001W ist als Rohrbündel-Wärmeübertrager ausgeführt und dient der Erzeugung von 3 bar Dampf. 3 bar Kesselspeisewasser mit 5 K Unterkühlung betritt den Kühler des Reaktors C1001W mantelseitig. Dort verdampft es zu 5 °C überhitztem 3 bar Dampf und koppelt so die anfallende Reaktionswärme für einen isothermen Betrieb des begasten Rührkessel-Reaktors C1001 aus. Das Perhydro-Dibenzyltoluen / Dibenzyltoluen-Gemisch mit Wasserstoff in Lösung verlässt den Kühler des Reaktors C1001W dann und wird wieder dem begasten Rührkessel-Reaktor C1001 zugeführt. Der gewünschte Druck des mantelseitigen 3 bar Dampfs im Kühler des Reaktors C1001W wird über eine Drucküberwachung mit einem Regelventil am Auslass der Mantelseite realisiert. Der Volumenstrom des 3 bar Kesselspeisewassers wird über eine Temperaturüberwachung des begasten Rührkessel-Reaktors C1001 und ein Regelventil am mantelseitigen Einlass des Kühlers des Reaktors C1001W realisiert. Der 3 bar Dampf wird über einen Betriebsmittelanschluss dem Dampfnetz des Chemiegeländes zugeführt und verkauft.

Das den Reaktor verlassende Perhydro-Dibenzyltoluen / Dibenzyltoluen-Gemisch mit Wasserstoff in Lösung strömt dann zur Energierückgewinnung rohrseitig in den Vorwärmer W1004 (siehe oben). Danach verlässt es die Teilanlage 10 (Reaktion) mit 40 °C und 48 bar und tritt in die Teilanlage 30 (Trennung) über.

Das gekühlte Perhydro-Dibenzyltoluen / Dibenzyltoluen-Gemisch mit Wasserstoff in Lösung und der heiße Mitteldruck-Wasserstoff erreichen die Teilanlage 30 (Trennung). Das Perhydro-Dibenzyltoluen / Dibenzyltoluen-Gemisch mit Wasserstoff in Lösung strömt rohrseitig in den Kühler des Produktes W3032. Der Kühlwasser-Vorlauf fließt mit 25 °C und 3 bar mantelseitig im Gegenstrom durch den Kühler des Produktes W3032. Das Perhydro-Dibenzyltoluen / Dibenzyltoluen-Gemisch mit Wasserstoff in Lösung verlässt den Kühler des Produktes W3032 mit 35 °C und 47 bar.

Der Kühlwasser-Rücklauf verlässt den Kühler des Produktes W3032 mit 35 °C und 2 bar. Der Volumenstrom des Kühlwasser-Vorlaufs wird über eine Temperaturüberwachung der rohrseitigen Auslasstemperatur am Kühler des Produktes W3032 überwacht, die ein Regelventil am Einlass auf der Mantelseite regelt. Das Perhydro-Dibenzyltoluen / Dibenzyltoluen-Gemisch mit Wasserstoff in Lösung fließt in den Flashbehälter des Produktes B3036 und wird dort auf 17 bar entspannt. Das entgaste Perhydro-Dibenzyltoluen / Dibenzyltoluen-Gemisch verlässt den Flashbehälter des Produktes B3036 über den Sumpfstrom. Kleine Mengen gelöster Wasserstoff verlassen den Behälter über den Kopfstrom.

Heißer Mitteldruck-Wasserstoff strömt rohrseitig in den Kühler des Wasserstoffs W3041. Der Kühlwasser-Vorlauf fließt mit 25 °C und 3 bar mantelseitig im Gegenstrom durch den Kühler des Wasserstoffs W3041. Der Mitteldruck-Wasserstoff verlässt W3041 mit 35 °C und 47 bar. Der Kühlwasser-Rücklauf verlässt W3041 mit 35 °C und 2 bar. Der Volumenstrom des Kühlwasser-Vorlaufs wird über eine Temperaturüberwachung der rohrseitigen Auslasstemperatur des W3041 überwacht, die ein Regelventil am mantelseitigen Einlass regelt. Der gekühlte Mitteldruck-Wasserstoff strömt in den Flashbehälter des Wasserstoffs B3033 und wird dort auf 17 bar entspannt. Der trockene Niederdruck-Wasserstoff verlässt mit 99,99 mol-% Reinheit den B3033 über den Kopfstrom. Dieser Kopfstrom wird mit dem Kopfstrom des Flashbehälter des Produktes B3036 vermischt. Er verlässt dann die Teilanlage 30 (Trennung) und betritt die Teilanlage 20 (Verdichtung), wo die Ströme mit frischem Wasserstoff aus dem Pipeline-Anschluss vermischt werden (siehe oben). Die Sumpfstrome der Flashbehälter B3033 und B3036 werden vermischt und auf 1 bar entspannt. Sie werden dann von der Kreispumpe P3038 in den Tankbehälter B3040 gepumpt. Die Kreispumpe P3039 kann den Tankbehälter B3034 entladen und dient zur Verladung. Der Kühlwasser-Vorlauf für die Kühler W3041, W3032 wird von der Kreispumpe P3042 auf 3 bar Druck gepumpt. Der Kühlwasser-Rücklauf der Kühler W3041, W3032 wird gemischt und verlässt die Teilanlage 30 (Trennung) mit 35 °C und 2 bar.

Alle mit Wasserstoff oder mit Stoffen, in denen Wasserstoff gelöst oder dispergiert ist, berührten Rohre und Apparate sind als Doppelrohre mit einem Ringspalt ausgeführt. Dies beinhaltet auch die Rohre von Rohrbündel-Wärmeübertragern, z. B. als Sicherheits-Wärmeübertrager der Fa. VDL Delmas (vgl. VDL Delmas GmbH 2013). Dieser Ringspalt wird vom Gebläse V2011 mit frischer Umgebungsluft versorgt. Durch den Werkstoff diffundierender Wasserstoff kann so im Ringspalt aufgefangen und von der Luft im Ringspalt als Triebmittel gezielt abtransportiert werden. So ist eine lokale Akkumulation von Wasserstoff im Anlagenbereich ausgeschlossen und es besteht eine reduzierte Explosionsgefahr. Aus diesem Grund sind die Kupplungen der Pumpen, Verdichter, Dosierschnecken und Rührer auch als Magnetkupplungen ausgeführt, um eine gasdichte Ausführung zu ermöglichen. Elektrische Antriebe müssen ebenfalls explosionsgeschützt ausgeführt werden. Explosionszonen sind damit die Teilanlage 10, die Teilanlage 20 und die Teilanlage 30. Eine räumliche Trennung der Maschinen V2011, P2051, P3042, P3038 ist vorgesehen. Da diese Maschinen ausschließlich für Betriebsmittel vorgesehen sind, lässt sich durch eine räumliche Trennung eine einfachere Auslegung vornehmen, da keine Explosionsgefahr besteht.

Der Ausfall der 3 bar Kesselspeisewasser-Versorgung wird über einen Tiefalarm des eingehenden Volumenstroms überwacht. In diesem Fall erfolgen die Abschaltung des Rührerantriebs C1001M, eine Sperrung der Mitteldruck-Wasserstoff-Zuleitung und die Öffnung des Reaktor-Quenchs über eine (sicherheitsrelevante) Steuerung. Die Hubkolbenpumpe P1002 ist daher doppelt so groß wie nötig ausgelegt, um die gleiche Menge kaltes OH-DBT über den Reaktor-Quench dem begasten Rührkessel-Reaktor C1001 direkt zuzuführen.

4.2.1 Medienliste

Die Medienliste für die Hydrierung von Dibenzyltoluen ist in Tab. 4-5 gegeben. Findet eine stoffliche oder bedeutende thermodynamische Zustandsänderung, wie Phasenübergänge und große Druck- oder Temperaturdifferenzen, eines Mediums statt, erhält diese eine eigene Mediennummer zur Kenntlichmachung dieser Änderung. Die Medienliste ist im Anhang als Excel 2013-Datei im Tabellenblatt „Medienliste“ hinterlegt.

Nr.	Abk. Medium	Name Medium	CAS- Nummer	Betriebsbedingungen nach DGRL			
				Fluid- gruppe	Zustand	zul. Druck p / bar a	zul. Temp. T / °C
1100	OH-DBT	Dibenzyltoluen	26898-17-9, 29589-57-9, 53585-53-8	1iv	flüssig	1 - 55	0 - 300
1200	18H-DBT-Slurry	Perhydro-Di- benzyltoluen-Kata- lysator-Slurry mit Wasserstoff in Lö- sung	-	1iv	flüssig	1 - 55	0 - 300
1300	18H-DBT mit Wasserstoff	Perhydro-Di- benzyltoluen - Di- benzyltoluen-Ge- misch mit Wasser- stoff in Lösung	-	1iv	flüssig	1 - 55	0 - 300
1400	18H-DBT	Gemisch aus 53,4 gew-% Dibenzylto- luen und 46,6 gew- % Perhydro-Di- benzyltoluen	-	1iv	flüssig	1 - 55	0 - 300
1500	OH-DBT-Slurry	Dibenzyltoluen-Ka- talsator-Slurry mit Wasserstoff in Lö- sung	26898-17-9, 29589-57-9, 53585-53-8	1iv	flüssig	1 - 55	0 - 300
1600	OH-DBT mit Wasserstoff	Dibenzyltoluen mit Wasserstoff in Lö- sung	26898-17-9, 29589-57-9, 53585-53-8	1iv	flüssig	1 - 55	0 - 300
1700	OH-DBT-Wärme- träger	Dibenzyltoluen (Marlotherm SH) als Wärmeträgeröl	26898-17-9, 29589-57-9, 53585-53-8	1iv	flüssig	1 - 55	0 - 300
2100	ND-Wasserstoff	Niederdruck-Was- serstoff	1333-74-0	1i	gasför- mig	0 - 40	0 - 200
2200	MD-Wasserstoff	Mitteldruck-Was- serstoff	1333-74-0	1i	gasför- mig	40 - 60	0 - 200

Nr.	Abk. Medium	Name Medium	CAS-Nummer	Betriebsbedingungen nach DGRL			
				Fluid-gruppe	Zustand	zul. Druck	zul. Temp.
						p / bar a	T / °C
2300	ND-Wasserstoff (OSBL)	Niederdruck-Wasserstoff aus Pipeline-Anschluss außerhalb der Anlagengrenzen mit Mindest-Betriebsdruck 17 bar	1333-74-0	1i	gasförmig	0 - 40	0 - 200
2400	cGH2-700	700 bar gasförmiger Wasserstoff	1333-74-0	1i	gasförmig	700	0 - 200
3100	H-Katalysator	Ruthenium auf Aluminiumoxid-Träger	7440-18-8 / 1344-28-1	2	fest	-	-
3200	D-Katalysator	Platin auf Aktivkohle-Träger	7440-06-4 / 7440-44-0	2	fest	-	-
4100	Kühlwasser Vorlauf	Kühlwasser Vorlauf	7732-18-5	2	flüssig	0 - 5	10 - 80
4200	Kühlwasser Rücklauf	Kühlwasser Rücklauf	7732-18-5	2	flüssig	0 - 5	10 - 80
4300	16 bar Kondensat	16 bar Kondensat	7732-18-5	2	flüssig	16	190 - 200
4400	3 bar KSW	3 bar Kesselspeisewasser	7732-18-5	2	flüssig	3	125 - 135
4500	3 bar Kondensat	3 bar Kondensat	7732-18-5	2	flüssig	3	125 - 135
6100	16 bar Dampf (OSBL)	16 bar Dampf aus Betriebsmittel-Netzen außerhalb der Anlagengrenzen (OSBL)	7732-18-5	2	gasförmig	16	200 - 205
6200	3 bar Dampf	3 bar Dampf aus Betriebsmittel-Netzen innerhalb der Anlagengrenzen (ISBL)	7732-18-5	2	gasförmig	3	135 - 140
7100	Stickstoff	Stickstoff zur Inertisierung	7727-37-9	2	gasförmig	10	80
7200	Luft	Umgebungsluft	132259-10-0	2	gasförmig	1	80

Tab. 4-5: Medienliste für die Hydrierung von Dibenzyltoluen und die Dehydrierung von Perhydro-Dibenzyltoluen.

4.2.2 Apparateliste

Die Apparateliste für die Hydrierung von Dibenzyltoluen in Tab. 4-6 orientiert sich am in Tab. 4-3 und Tab. 4-4 geschilderten Benennungsschema. Die Apparateliste ist als Excel 2013-Datei im Tabellenblatt „Apparateliste – Hydrierung“ hinterlegt. Die Auslegungsdrücke und -temperaturen sind in dieser Tabelle ebenfalls hinterlegt und hier aus Platzgründen nicht angeführt.

Bezeichnung	Technischer Platz	Verfahrensfließbild	Medium, eingehend (Rohrseite / Mantelseite)	Apparategattung
Reaktor	C1001	VF-H-10	OH-DBT	Begaster Rührwerksbehälter
Antrieb Rührer Reaktor	C1001M	VF-H-10	elektr. Leistung	Begaster Rohrrührer, hohlgebohrt, 5-stufig
Kühler Reaktor	C1001W	VF-H-10	OH-DBT/ 3 bar Kesselspeisewasser	Wasserdampfessel
Pumpe OH-DBT	P1002	VF-H-10	OH-DBT	Hubkolbenpumpe
Antrieb Pumpe OH-DBT	P1002M	VF-H-10	elektr. Leistung	
Vorwärm-Kondensator OH-DBT/ 16 bar Dampf	W1003	VF-H-10	OH-DBT/ 16 bar Dampf (OSBL)	Rohrbündel-Wärmeübertrager
Vorwärmer OH-DBT/ 18H-DBT mit Wasserstoff	W1004	VF-H-10	OH-DBT/ 18H-DBT mit Wasserstoff	Rohrbündel-Wärmeübertrager
Dosierschnecke Katalysator	A1010	VF-H-10	Katalysator	Dosierschnecke
Antrieb Dosierschnecke Katalysator	A1010M	VF-H-10	elektr. Leistung	
Zyklon Reaktor-Kopf	A1020	VF-H-10	MD-Wasserstoff	Zyklon
Pumpe Reaktor-Sumpf	P1020	VF-H-10	18H-DBT-Slurry	
Antrieb Pumpe Reaktor-Sumpf	P1020M	VF-H-10	elektr. Leistung	
Hydrozyklon Reaktor-Sumpf	A1021	VF-H-10	18H-DBT-Slurry	Hydrozyklon
Hubkolbenverdichter 52 bar	V2003	VF-H-20	ND-Wasserstoff	Hubkolbenverdichter
Antrieb Hubkolbenverdichter 52 bar	V2003M	VF-H-20	elektr. Leistung	
Wasserstoff-Zwischenkühler	W2006	VF-H-20	MD-Wasserstoff/ Kühlwasser-Vorlauf	Rohrbündel-Wärmeübertrager
Gebälse	V2011	VF-H-20	Luft	Gebälse
Pumpe Kühlwasser-Vorlauf	P2051	VF-H-20	Kühlwasser-Vorlauf	Kreiselpumpe
Antrieb Pumpe Kühlwasser-Vorlauf	P2051M	VF-H-20	elektr. Leistung	

Bezeichnung	Technischer Platz	Verfahrensfließbild	Medium, eingehend (Rohrseite / Mantelseite)	Apparategattung
Kühler Produkt	W3032	VF-H-30	18H-DBT mit Wasserstoff/ Kühlwasser-Vorlauf	Rohrbündel-Wärmeübertrager
Flashbehälter MD-Wasserstoff	B3033	VF-H-30	MD-Wasserstoff	Behälter, Demister-Einsatz
Flashbehälter 18H-DBT	B3036	VF-H-30	18H-DBT mit Wasserstoff	Behälter, Demister-Einsatz
Pumpe Flashbehälter-Sumpf	P3038	VF-H-30	18H-DBT	Kreiselpumpe
Antrieb Pumpe Flashbehälter-Sumpf	P3038M	VF-H-30	elektr. Leistung	
Pumpe Verladung 18H-DBT	P3039	VF-H-30	18H-DBT	Kreiselpumpe
Antrieb Pumpe Verladung 18H-DBT	P3039M	VF-H-30	elektr. Leistung	
Tank 18H-DBT	B3040	VF-H-30	18H-DBT	Behälter
Kühler MD-Wasserstoff	W3041	VF-H-30	MD-Wasserstoff/ Kühlwasser-Vorlauf	Rohrbündel-Wärmeübertrager
Pumpe Kühlwasser Flashbehälter	P3042	VF-H-30	Kühlwasser-Vorlauf	Kreiselpumpe
Antrieb Pumpe Kühlwasser Flashbehälter	P3042M	VF-H-30	elektr. Leistung	

Tab. 4-6: Apparateliste für die Hydrierung von Dibenzyltoluen.

4.2.3 Stoffwerte

Die Auslegung von Maschinen und Apparaten in Excel wird mit Stoffwerte-Fitfunktionen des VDI-Wärmeatlas durchgeführt (Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen 2013). Die Arbeitsgruppe um Herrn Prof. Rieckmann hat diese aufgearbeitet und er stellt diese für eine Reihe von Standard-Chemikalien bereit. Zwecks Übersicht und Einheitlichkeit wurden die von der Arbeitsgruppe um Müller erstellten Fit-Funktionen für 0H-DBT und 18H-DBT in dieses Layout eingebettet und die Formeln angepasst (Müller et al. 2015).

Die Berechnung der Dichte der Flüssigphase und die dazugehörige Transformation für ChemCAD in kmol/m^3 von OH-DBT und 18H-DBT erfolgt nach:

$$\begin{aligned}
 \rho_L \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] &= A + B \cdot T[\text{K}] \\
 \Leftrightarrow \rho_L \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] &= 1000 \cdot (A + B \cdot T[\text{K}]) \\
 \Leftrightarrow \rho_{L,m} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \right] &= \frac{1000}{M \left[\frac{\text{kg}}{\text{mol}} \right] \cdot 1000} (A + B \cdot T[\text{K}]) \\
 \Leftrightarrow \rho_{L,m} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \right] &= \frac{A + B \cdot T[\text{K}]}{M \left[\frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right]} \\
 \Leftrightarrow \rho_{L,m} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \right] &= E + F \cdot T[\text{K}]
 \end{aligned} \tag{Gl. 4-2}$$

Die in (Gl. 4-2) eingesetzten Faktoren für den Geltungsbereich 250 bis 650 K sind in Tab. 4-7 aufgeführt.

Stoff	Faktor	Wert
OH-DBT	A	1,2537113
	B	-0,000715
	E	4,602802335
	F	-0,00262501
18H-DBT	A	1,1005251
	B	-0,0006384
	E	3,788121644
	F	-0,00219744

Tab. 4-7: Fit-Faktoren für die Dichte der Flüssigphase nach der Arbeitsgruppe um Müller für OH-DBT und 18H-DBT.

Die Berechnung der dyn. Viskosität der Flüssigphase und die dazugehörige Transformation für ChemCAD in Pas von OH-DBT und 18H-DBT erfolgt nach:

$$\eta_L [\text{mPas}] = \exp \left(A + \frac{B}{T[\text{K}]} + C \cdot \ln(T[\text{K}]) \right) \tag{Gl. 4-3}$$

Aus (Gl. 4-3) ist ersichtlich, dass eine Transformation der Exponentialfunktion von mPas in Pas nicht möglich ist. Daher müssen neue Fit-Faktoren für die Funktion gefunden werden, um die dyn. Viskosität in Pas zu erhalten. Der allgemeine Lösungsansatz der Methode der kleinsten Quadrate sieht eine Umformulierung des Problems als lineares Gleichungssystem vor (Papula 2016):

$$\begin{aligned}
 \eta_L [\text{Pas}] &= \exp \left(F + \frac{G}{T[\text{K}]} + H \cdot \ln(T[\text{K}]) \right) \Leftrightarrow \\
 \Leftrightarrow \ln(\eta_L [\text{Pas}]) &= F + \frac{G}{T} + H \cdot \ln(T[\text{K}]) \\
 \Leftrightarrow y(T[\text{K}]) &= F + G \cdot u_1 + H \cdot u_2
 \end{aligned} \tag{Gl. 4-4}$$

Mittels des Datenanalyse-Add-ins von Excel kann man dann unter dem Punkt Regression die entsprechenden Eingangswerte in der Reihenfolge angeben, wie sie in (Gl. 4-4) aufgeführt sind. Der gesuchte Wert für $y(T[K])$ ist der natürliche Logarithmus der dyn. Viskosität in Pas. Da es sich um eine reine Transformation handelt, muss das Bestimmtheitsmaß 1 betragen. Die Darstellung im Detail kann den Tabellenblättern „0H-DBT_Viskosität“ und „18H-DBT_Viskosität“ der Datei entnommen werden (s. Anhang). Damit ergeben sich die Faktoren nach der Arbeitsgruppe um Müller und die transformierten Faktoren zu:

Die in (Gl. 4-3) eingesetzten Faktoren sind in Tab. 4-8 aufgeführt.

Stoff		Faktor	Wert
0H-DBT		A	124,51101
		B	9262,53778
		C	17,0230528
		F	$-1,31419 \cdot 10^2$
		G	$9,26254 \cdot 10^3$
		H	$1,70231 \cdot 10^1$
18H-DBT	T < 313 K	A	-26,7272214
		B	9620,10641
		C	0
	T > 313 K	A	-231,74061
		B	15784,3287
		C	32,2896344
	T > 313 K	F	$-2,38648 \cdot 10^2$
		G	$1,57843 \cdot 10^4$
		H	$3,22896 \cdot 10^1$

Tab. 4-8: Fit-Faktoren für die dynamische Viskosität der Flüssigphase nach der Arbeitsgruppe um Müller für 0H-DBT und 18H-DBT.

Die Berechnung der spezifischen Wärmekapazität der Flüssigphase und die dazugehörige Transformation für ChemCAD in J/kmol/K von 0H-DBT und 18H-DBT erfolgt nach:

$$\begin{aligned}
 c_{p,L} \left[\frac{J}{g K} \right] &= A + B \cdot T[K] + C \cdot (T[K])^2 + D \cdot (T[K])^3 \\
 \Leftrightarrow c_{p,L} \left[\frac{J}{kg K} \right] &= 1000 \cdot (A + B \cdot T[K] + C \cdot (T[K])^2 + D \cdot (T[K])^3) \\
 \Leftrightarrow c_{p,m,L} \left[\frac{J}{mol K} \right] &= 1000 \cdot M \left[\frac{kg}{mol} \right] \cdot (A + B \cdot T[K] + C \cdot (T[K])^2 + D \cdot (T[K])^3) \quad (Gl. 4-5) \\
 \Leftrightarrow c_{p,m,L} \left[\frac{J}{kmol K} \right] &= 10^6 \cdot M \left[\frac{kg}{kmol} \right] \cdot (A + B \cdot T[K] + C \cdot (T[K])^2 + D \cdot (T[K])^3) \\
 \Leftrightarrow c_{p,m,L} \left[\frac{J}{kmol K} \right] &= F + G \cdot T[K] + H \cdot (T[K])^2 + I \cdot (T[K])^3
 \end{aligned}$$

Die in (Gl. 4-5) eingesetzten Faktoren für den Geltungsbereich 200 bis 650 K sind in Tab. 4-9 aufgeführt.

Stoff	Faktor	Wert
OH-DBT	A	1,916
	B	-0,0075
	C	$2,979 \cdot 10^{-5}$
	D	$-2,905 \cdot 10^{-8}$
	F	$5,21880 \cdot 10^5$
	G	$-2,04285 \cdot 10^3$
	H	8,11420
	I	$-7,91264 \cdot 10^{-3}$
18H-DBT	A	1,5069
	B	$-4,3000 \cdot 10^{-3}$
	C	$1,9960 \cdot 10^{-5}$
	D	$-1,6800 \cdot 10^{-8}$
	F	$4,37785 \cdot 10^5$
	G	$-1,24924 \cdot 10^3$
	H	5,79878
	I	$-4,88074 \cdot 10^{-3}$

Tab. 4-9: Fit-Faktoren für die spezifische Wärmekapazität der Flüssigphase nach der Arbeitsgruppe um Müller für OH-DBT und 18H-DBT.

Die Berechnung der Oberflächenspannung und die dazugehörige Transformation für ChemCAD in N/m von OH-DBT und 18H-DBT erfolgt nach:

$$\begin{aligned}
 \sigma \left[\frac{mN}{m} \right] &= A + B \cdot T[K] \\
 \Leftrightarrow \sigma \left[\frac{N}{m} \right] &= \frac{1}{1000} (A + B \cdot T[K]) \\
 \Leftrightarrow \sigma \left[\frac{N}{m} \right] &= F + G \cdot T[K]
 \end{aligned}
 \tag{Gl. 4-6}$$

Die in (Gl. 4-6) eingesetzten Faktoren sind in Tab. 4-10 aufgeführt.

Stoff	Faktor	Wert
OH-DBT	A	1,2537113
	B	-0,000715
	F	0,077263
	G	-0,0001195
18H-DBT	A	1,1005251
	B	-0,0006384
	F	0,067332
	G	-0,0001085

Tab. 4-10: Fit-Faktoren für die Oberflächenspannung nach der Arbeitsgruppe um Müller für OH-DBT und 18H-DBT.

Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit der Flüssigphase von OH-DBT erfolgt nach:

$$\lambda_L \left[\frac{W}{mK} \right] = A \cdot T[K] + B \quad (Gl. 4-7)$$

Die Arbeitsgruppe um Müller gibt für (Gl. 4-7) keine Faktoren an. Das Produktinformationsblatt der Sasol Germany GmbH für OH-DBT / Marlotherm SH enthält jedoch Wärmeleitfähigkeiten für Temperaturen zwischen 273 bis 633 K. Trägt man diese Werte auf, ist sofort ersichtlich, dass eine lineare Regression zur Beschreibung ausreichend ist. So ergibt die Regressionsanalyse folgende Fit-Funktion:

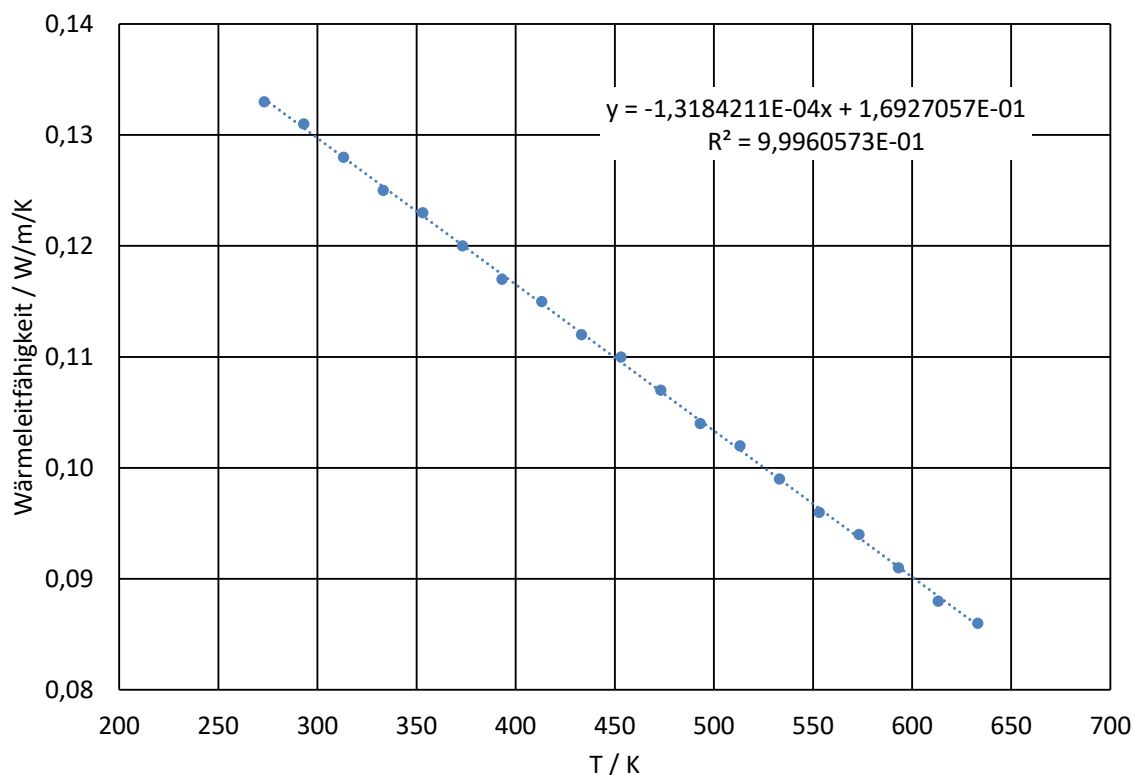


Abb. 4-6: Regressionsanalyse der Wärmeleitfähigkeit von OH-DBT / Marlotherm SH nach Sasol Germany GmbH 2015.

Für 18H-DBT sind hierfür keine Messwerte und Fit-Funktionen bekannt. Daher werden für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von 18H-DBT als Näherung die Faktoren von OH-DBT verwendet. Die in (Gl. 4-7) eingesetzten Faktoren für den Geltungsbereich 273 bis 633 K sind in Tab. 4-11 aufgeführt.

Stoff	Faktor	Wert
OH-DBT	A	$-1,3184211 \cdot 10^{-4}$
	B	$1,6927057 \cdot 10^{-1}$

Tab. 4-11: Fit-Faktoren für die Wärmeleitfähigkeit für OH-DBT nach dem Produktinformationsblatt für Marlotherm SH.

Die Berechnung des Dampfdrucks von OH-DBT erfolgt nach der Antoine-Gleichung in (Gl. 4-8).

$$p_i[\text{Pa}] = \exp\left(A + \frac{B}{C + T[\text{K}]} + D \cdot \ln(T[\text{K}])\right) \quad (\text{Gl. 4-8})$$

Das Produktinformationsblatt der Sasol Germany GmbH für OH-DBT / Marlotherm SH enthält jedoch Dampfdrücke für Temperaturen zwischen 413 bis 633 K. Trägt man diese Werte auf, lässt sich mittels Solver eine entsprechende Regression für diese Werte finden. So ergibt die Regressionsanalyse folgende Fit-Funktion:

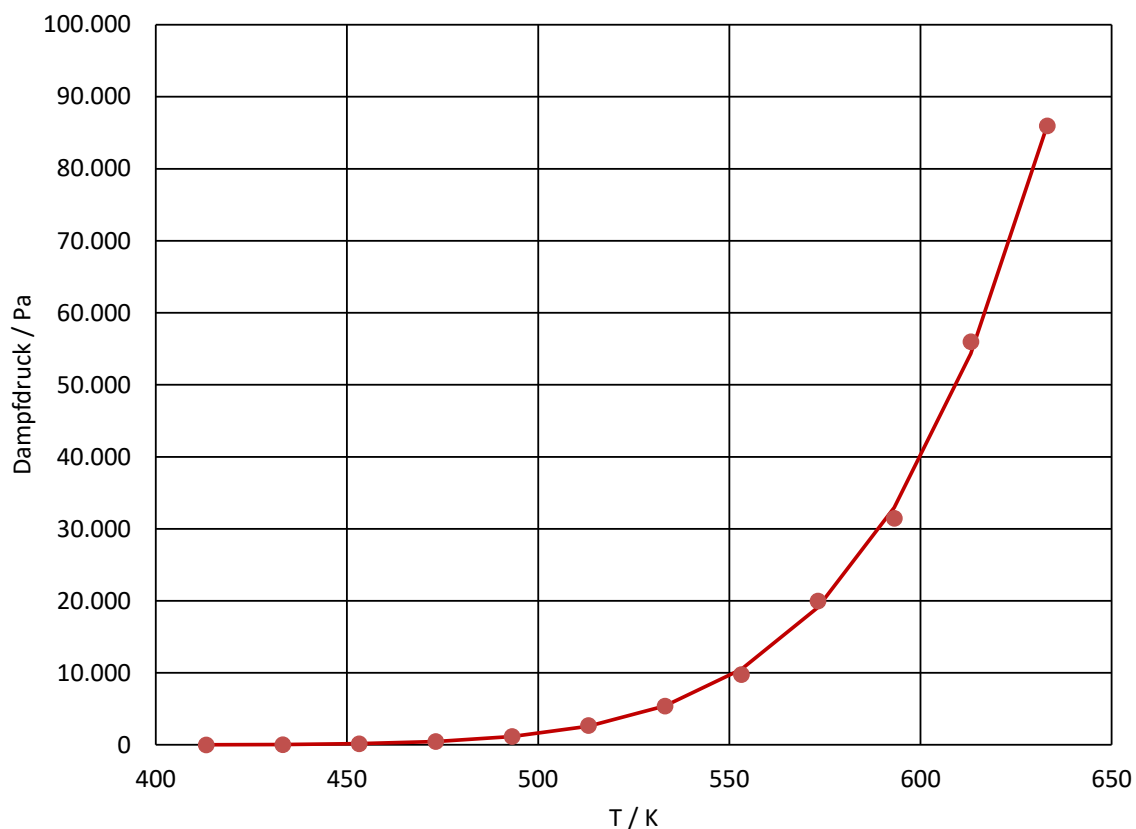


Abb. 4-7: Regressionsanalyse des Dampfdrucks von OH-DBT / Marlotherm SH nach Sasol Germany GmbH 2015.

Die in (Gl. 4-8) eingesetzten Faktoren für den Geltungsbereich von 413 bis 633 K sind in Tab. 4-12 aufgeführt.

Stoff	Faktor	Wert
OH-DBT	A	$1,5021029 \cdot 10^1$
	B	$-4,6103944 \cdot 10^3$
	C	$-1,5945449 \cdot 10^2$
	D	$9,4158609 \cdot 10^{-1}$

Tab. 4-12: Fit-Faktoren für den Dampfdruck für OH-DBT nach dem Produktinformationsblatt für Marlotherm SH.

Für 18H-DBT sind hierfür keine Messwerte und Fit-Funktionen bekannt. Daher werden für die Berechnung des Dampfdrucks von 18H-DBT als Näherung die Faktoren von OH-DBT verwendet. Polynomiale Funktionen sind außerdem nur bedingt zur Abbildung von Stoffwerten wie Dampfdrücken geeignet. Polynome mit Graden größer als 3 enthalten Wendestellen, die in Dampfdrücken reiner Flüssigkeiten nicht zu beobachten sind. Daher sollte in einer späteren Arbeit eine Revision dieser Faktoren stattfinden. Der Fehler dieser Fitfunktion wird jedoch als minimal betrachtet: Lediglich Kleinstmengen von OH-DBT und 18H-DBT $\ll 1$ kg/h kommen in gasförmiger Phase vor. Eine Verdampfung von OH-DBT und 18H-DBT findet nicht statt und sollte als Warnzeichen in einer Prozesssimulation behandelt werden, da dann eine Zersetzung von OH-DBT stattgefunden hat (vgl. Kap. 3.3.1).

Die Arbeitsgruppe um Müller gibt für die Verdampfungsenthalpie von OH-DBT und 18H-DBT folgende Werte in Tab. 4-13 an.

Stoff	Einheit	Wert
OH-DBT	/ J/mol	$112,8 \cdot 10^3$
18H-DBT	/ J/mol	$88,2 \cdot 10^3$

Tab. 4-13: Verdampfungsenthalpien nach der Arbeitsgruppe um Müller für OH-DBT und 18H-DBT.

Für die Auslegung von Maschinen und Apparaten wird das von ChemCAD vorgeschlagene thermodynamische Modell „UNIFAC“ für die Stoffe Wasserstoff, Wasser sowie OH-DBT und 18H-DBT nach der in Kap. 3.3.1 dargestellten Berechnung verwendet. Das vorgeschlagene Enthalpiemodell für diese Stoffe ist „Latent Heat“.

4.3 Concept Hazard Analysis – Initial Review (CHAIR)

Ein sogenanntes *Concept Hazard Analysis – Initial Review* oder manchmal auch *pre-HAZOP* genannt ist eine Prozessanalyse zur Anlagensicherheit in einer frühen Stufe des Prozessdesigns. Hierbei werden von einer Gruppe von erfahrenen Ingenieuren aus unterschiedlichen Disziplinen bis zu 10 Stichworte für mögliche Gefahren aus unterschiedlichen Kategorien im Hinblick auf den geplanten Prozess abgearbeitet. Die Kategorien können z. B. sein „brennbare Substanzen“, „Unbeabsichtigte Reaktionen“ oder „Chemische Explosionen“. Die Stichworte enthalten eine Diskussion, bei der die allgemeine Kategorie auf einen konkreten Aspekt des Prozesses bezogen wird. Als Ergebnis dieser Diskussion wird eine gemeinsame Handlungsempfehlung zur Reduzierung des Gefahrenpotenzials verfasst. (Rieckmann 2018) Die Ergebnisse dieses CHAIRs sind bereits in die Prozessbeschreibung und die Fließbilder eingeflossen. Zur vollständigen Dokumentation dieser Maßnahmen sind die diskutierten Stichworte und die beschlossenen (und umgesetzten) Handlungsempfehlungen in Tab. 4-14 aufgeführt.

Stichwort	Diskussion	Handlungsempfehlung
Brennbare Substanzen	Marlotherm SH hat eine Neigung zur Selbstentzündung, insb. wenn es faseriges Trägermaterial bei Leckagen durchsaugt.	Marlotherm besitzt einen Flammpunkt von 212 °C. Diese Temperatur wird im und nach dem Reaktor C1001 nicht erreicht. Es liegen auch keine Betriebsmittel vor oder Motorentemperaturen vor, die diese Temperatur erreichen. Somit besteht auch keine Explosionsgefahr, falls die heiße OH-DBT-/18H-DBT-Mischung mit dispergiertem Wasserstoff zwischen Reaktor C1001, Vorwärmer W1004 und Kühler W3032 austritt.
Reaktion – Reaktor-Kühlung – Verlust der Einspeisung von 3 bar Kesselspeisewasser	Die adiabate Temperaturerhöhung beträgt 536 K. Das Reaktionsgleichgewicht kehrt sich erst bei 236 °C um.	Der laufende Wasserstoffverzehr senkt den Druck des Reaktors C1001. Die Zufuhr von Wasserstoff zum Reaktor C1001 muss gestoppt werden. Die reaktive Flüssigkeit hat einen Siedepunkt von 390 °C. Der Antrieb des Rührers C1001M muss gestoppt werden, um die Dispergierung von Wasserstoff zu stoppen. Kaltes Edukt kann von Hubkolbenpumpe P1002 als Bypass dem Reaktor zugeführt werden. Die Hubkolbenpumpe P1002 muss etwas größer ausgelegt werden und ggf. im Regelbetrieb einen niedrigeren Arbeitspunkt haben.
Chemische Explosion	Die Verwendung von unlegierten Stählen begünstigt die Ökonomie beider Anlagen-Varianten. Wasserstoff wird jedoch ausdiffundieren.	Die Rohrleitungen werden mit einem Doppelmantel ausgeführt. Der Ringspalt enthält Luft, welche mit einem Gebläse bereitgestellt wird. Austretender Wasserstoff und andere Austritte können so leichter überwacht werden. Grundsätzlich führt jede Freisetzung von Wasserstoff, sei es durch Entmischung als in Flüssigkeit dispergierter Phase oder als reines Gas, zu einer Deklaration als Explosionszone. Daher müssen alle Maschinen und Apparate, die mit Wasserstoff in dispergierter oder reiner Phase in Kontakt kommen, als Magnetkupplungen ausgeführt werden. Die Anlage und ihre Gebäude müssen gut belüftet sein, um eine lokale Akkumulation von kleinen Mengen entwichenem Wasserstoff zu verhindern. Wasserstoff bildet mit Luft explosionsfähige Gemische zwischen 4 und 77 vol-% und benötigt lediglich eine Zündenergie von 0,02 mJ. Mit einer Zündtemperatur von 560 °C ist Wasserstoff jedoch ein Temperaturklasse T1-Stoff, sodass Oberflächentemperaturen bis 450 °C vorhanden sein dürfen. Zu den gegebenen Betriebstemperaturen muss daher keine Temperaturbegrenzung von Oberflächen stattfinden. Eine ausreichender Erdung sowie kathodischer Korrosionsschutz muss für alle elektrischen Komponenten vorgesehen werden. (IFA o. J.)

Stichwort	Diskussion	Handlungsempfehlung
Physikalische Explosion	Die Verwendung von Hubkolbenverdichtern zur Verdichtung des Wasserstoffs für die Reaktion birgt Dichtungsprobleme und Verunreinigungen des Wasserstoffs.	Hubkolbenverdichter existieren mittlerweile sowohl in geschmierter als auch ungeschmierter Bauform. Ungeschmierte Bauformen haben meistens geringere Auslass-Drücke und –Volumenströme. Da schwere organische Öle die Reaktionsmischung darstellen, seien die Verunreinigungen, die der Wasserstoff einträgt, vernachlässigbar. Die Auslasstemperatur des Wasserstoffs am V2003 wird nach der (sehr veralteten) API 618 zur Vermeidung der Entzündung des Schmiermittels auf ca. 160 °C begrenzt.
Betriebsmittel – allgemein - Verlust der Einspeisung von Elektrizität		Die Hubkolbenpumpe P1002 und der Hubkolbenverdichter V2003 bremsen bei Ausfall die Reaktion, da kein Edukt nachgegeben wird. Der Ausfall des Rührerantriebs C1001M führt außerdem zu einer Bremsung der Reaktion, da die Hydrierungsreaktion nur noch an der Flüssigkeitsoberfläche stattfinden kann. Um eine Absetzung des Katalysators durch einen Ausfall des Rührers zu verhindern, schließt die Wasserstoff-Aufgabelanze im Reaktor C1001 bündig mit dem tiefsten Punkt des Klöpperbodens ab. So kann der Wasserstoff bei der Neuanfahrt der Anlage sedimentierten Katalysator aufwirbeln.
Betriebsmittel – allgemein - Verlust der Einspeisung vom Kühlwasser-Vorlauf		Es besteht keine Gefahr, da für den sicheren Betrieb des Reaktors der Kühlwasser-Vorlauf nicht benötigt wird. Jedoch sollte die Eduktzufuhr zum Reaktor C1001 und die Wasserstoffzufuhr zum Verdichter V2003 gestoppt werden.
Betriebsmittel – allgemein - Verlust der Einspeisung von 16 bar Dampf (OSBL)		Da das Edukt nicht ausreichend vorgewärmt wird, besteht infolge einer langsameren Reaktion kein Gefahrenpotenzial.
Reaktor-Überdruck	Bei geringem Produktbedarf steigt der Recyclingstrom-Anteil an Wasserstoff. Steigende Reaktortemperaturen ziehen Drucksteigerungen nach sich.	Der Wasserstoff-Verdichter V2003 muss bei Überdruck notabgeschaltet werden, da das Reaktionsgleichgewicht erst bei 236 °C zur Dehydrierung umschlägt. Die maximal zulässige Betriebstemperatur des Reaktors wird auf 250 °C angesetzt. Mit der Abschaltung des Verdichters V2003 sind Reaktortemperatur und –druck nach oben begrenzt, da laufend Wasserstoff verzehrt wird. Die dann noch maximal freiwerdende Reaktionswärme ergibt sich daher aus dem bereits vorhandenen Wasserstoff im Reaktor-Kopf.

Tab. 4-14: Ergebnisse des CHAIRs für die Hydrierung.

4.4 ChemCAD-Simulation

Die Simulation ist im Anhang als ChemCAD7-Datei hinterlegt. Die ChemCAD-Simulation wird dazu benötigt, das Dampf-Flüssig-Phasengleichgewicht im Reaktor C1001, das Temperaturprofil des Vorwärmers W1004 und den Rückführungsstrom an Niederdruck-Wasserstoff 30-2100-0014 zu ermitteln. Hierzu wurde zunächst der Strang P1002 – W1004 – W1003 – C1001 sowie der Strang V2003 – W2006 – C1001 ohne Rückführungen anhand gewünschter Zieltemperaturen und -drücke abgebildet. Das Kinetic Reactor (KREA)-Modul ist in der Lage, Flüssigphasen-Reaktionen als Mischphase zu berechnen. Um die Phasentrennung zwischen Kopf- und Sumpfstrom im Reaktor C1001 abzubilden, kann ein Multipurpose Flash (FLAS)-Modul hinter dem KREA-Modul im Modus „Use inlet T and P“ verwendet werden. Zusammen ergeben das KREA- und das FLAS-Modul dann den Reaktor C1001. Da bei der Reaktion laufend Wasserstoff verzehrt wird, muss eine Wasserstoff-Aufgabe für das KREA-Modul ermittelt werden, bei der ChemCAD die Bilanz im isobaren Betrieb lösen kann. Dazu darf im KREA-Modul kein Druck angegeben sein. Der resultierende Kopfstrom 10-2200-0012 hinter dem FLAS-Modul ist dann der gesuchte Recyclingstrom Niederdruck-Wasserstoff 30-2100-0014. Schließlich können schrittweise die Rückführungen für den Vorwärmer W1004 und die Vermischung des Niederdruck-Wasserstoffs vor dem Hubkolbenverdichter V2003 aufgebaut werden. Im Fall solcher Rückführungen (in ChemCAD rot dargestellt) sind zwei der drei Parameter Druck, Temperatur und Dampffrac tion als Startwert für die Iteration vorzugeben. Die Randbedingungen ergeben sich aus vorherigen und folgenden Strömen. Unter Umständen meldet ChemCAD dann unzulässige Bilanzierungsfehler für die Massenbilanz. Zum einen werden daher Component Separator (CSEP)-Module verwendet, kleinste Restmengen von Verunreinigung des Produktes bzw. des Niederdruck-Wasserstoffs zu entfernen. Die Akkumulation dieser Stoffe erschwert die Lösung der Bilanz und kann nach mehreren Berechnungen unzulässige Bilanzfehler verursachen. Da diese Restmengen Massenanteile von kleiner als 10^{-16} gew-% ausmachen, ist dies eine zulässige Änderung.

Zum anderen können unter dem Reiter „Run“ → „Convergence“ die Konvergenzparameter von Rückführungsströmen (*Recycle Tolerances*) geändert werden. Als Startwert kann hierzu beispielsweise die Toleranz vom Standardwert 0,001 auf 0,01 geändert werden. Akzeptiert ChemCAD den aufgegebenen Massenstrom Niederdruck-Wasserstoff, können diese Toleranzen in Schritten von 0,001 bis zum Standardwert von 0,001 geändert werden. Treten im Laufe dieser schrittweisen Anpassung wieder Bilanzierungsfehler auf, kann der Massenstrom Niederdruck-Wasserstoff in kleinen Schritten angehoben werden. (CHEMCAD 2016)

Die „Engineering Units“ kinetischer Ausdrücke müssen im KREA-Modul gesondert festgelegt werden. Hier muss stets die Hilfe zum KREA-Modul konsultiert und mit großer Sorgfalt gearbeitet werden. Die verwendete Modellkinetik für die Flüssigphasen-Hydrierung von Benzen zu Cyclohexen (sic) hat jedoch so gut funktioniert, dass ChemCAD die Mischphasen-Reaktion perfekt abbildet (vgl. Kap. 4.6.1). Im Hinblick auf die Entspannung von Wasserstoff muss bei ChemCAD berücksichtigt werden, dass ChemCAD die Temperaturänderung von Wasserstoff bei der Entspannung nur im Valve (VALV)-Modul korrekt berechnet. Im Multipurpose Flash (FLAS)-Modul wird die Inversionstemperatur nicht berücksichtigt. Somit sind für einen isothermen Betrieb von Entspannungsbehältern die Vorzeichen der angegebenen Wärmeleistung umzukehren. (CHEMCAD 2016)

Die ermittelten Material- und Energiebilanzen fließen händisch in die Berechnung von Apparate und Maschinen (vgl. Kap. 4.6). Dort ermittelte Leistungskennzahlen werden zurück in die Simulation übertragen, um mithilfe des Costing-Moduls Anschaffungspreise für Apparate und Maschinen in ChemCAD zu ermitteln. Darüber hinaus wurde intensiver Gebrauch vom Stream Reference (SREF)-Modul gemacht, um unterschiedliche Anlagenzustände, insb. einen Anfahrbetrieb, abbilden zu können. Diese Hilfsabbildungen sind räumlich getrennt von der Simulation kenntlich gemacht. Stoffstrom-, Medien- und Apparatenamen sind mit den Verfahrensfließbildern harmonisiert. (CHEMCAD 2016)

4.5 Bilanzen und Betriebskennzahlen

Die vollständige ChemCAD-Bilanz als formatierte und SI-konforme Darstellung ist in einer Excel 2013-Datei im Tabellenblatt „CHEMCAD_ALL_STREAMS“ hinterlegt (s. Anhang). Im Folgenden werden hier lediglich die Materialbilanzen und spezifischen Verbräuche für Produkte, Rohstoffe und Betriebsmitteln an den Anlagengrenzen dargestellt. Der spezifische Verbrauch von Energie wird lediglich auf 16 bar Dampf und Elektrizität bezogen.

Die Materialbilanz der Produkte der Gesamtanlage für die Hydrierung bei einem Umsatz von 45% ist in Tab. 4-15 gegeben (vgl. Kap. 4.6.1). Das Produkt ist damit ein Gemisch von 53,4 gew-% OH-DBT und 46,6 gew-% 18H-DBT und wird nach der Medienliste als 18H-DBT bezeichnet.

Produkte	\dot{m}_P		F_P
	/ kg/h	/ t/h	/ m³/h
OH-DBT	1.054,0	1,054	-
18H-DBT	920,0	0,920	-
Gespeicherter Wasserstoff in 18H-DBT	57,0	0,057	-
3 bar Dampf	965,0	0,965	600

Tab. 4-15: Materialbilanz der Produkte der Gesamtanlage für die Hydrierung.

Die Materialbilanz der Rohstoffe der Gesamtanlage für die Hydrierung ist in Tab. 4-16 gegeben.

Rohstoffe	\dot{m}_R	F_R
	/ kg/h	/ Nm³/h
OH-DBT	1917,0	-
Wasserstoff	57,0	639,3

Tab. 4-16: Materialbilanz der Rohstoffe der Gesamtanlage für die Hydrierung.

Die Materialbilanz der Betriebsstoffe der Gesamtanlage für die Hydrierung sowie die spezifischen Verbräuche bezogen auf die Produkte ist in Tab. 4-17 gegeben.

Betriebsmittel	\dot{m}_B	F_B	spezifischer Einsatz pro Tonne Produkt 18H-DBT	spezifischer Einsatz pro Tonne gespei- chertes H ₂
	/ kg/h	/ m ³ /h	/ kg/t _{18H-DBT}	/ kg/t _{H2}
3 bar Kesselspeise- wasser	965,0	1,0	1.050	16.930
Kühlwasser-Vorlauf	9247,0	9,3	10.050	162.230
16 bar Dampf (Regelbetrieb)	17,9	2,3	19	310
16 bar Dampf (Anfahrbetrieb)	217,2	27,9	240	3.810

Tab. 4-17: Materialbilanz und spezifische Verbräuche bezogen auf die Produkte der Gesamtanlage für die Hydrierung.

Die elektrische Leistung aller Apparate und Maschinen der Gesamtanlage für die Hydrierung ist in Tab. 4-18 gegeben. Die Antriebe A1010M, P1020M, P3038M und P3039M sind nicht ausgelegt worden (vgl. Kap. 4.6).

elektrische Leistung	P_{el}
	/ kW
C1001M	2,1
P1002M	3,5
A1010M	-
P1020M	-
V2003M	150,0
P2051M	0,1
P3038M	-
P3039M	-
P3042M	1,8
Σ	157,5

Tab. 4-18: Elektrischer Energiebedarf aller Apparate und Maschinen der Gesamtanlage für die Hydrierung.

Der thermische Energiebedarf aller Apparate und Maschinen der Gesamtanlage für die Hydrierung ist in Tab. 4-19 gegeben. Der Energiebedarf im Anfahrbetrieb von Vorwärm-Kondensator W1003 ist hier nicht aufgeführt. Er ergibt sich aber aus der Energiebilanz von Vorwärmer W1004.

Thermische Leistung	\dot{Q}_{th}
	/ kW
C1001W	-591,0
W1004 (Rohrseite)	118,7
W1004 (Mantelseite)	-118,7
W1003 (Regelbetrieb)	9,8
W2006	12,5
W3032	4,8
W3041	90,1
Σ	-473,8

Tab. 4-19: Thermischer Energiebedarf aller Apparate und Maschinen der Gesamtanlage für die Hydrierung.

Die sich daraus berechneten spezifischen Betriebskennzahlen sind in Tab. 4-20 aufgeführt. Der spezifische thermische Energiebedarf ist hierbei ausschließlich auf 16 bar Dampf bezogen. Hervorzuheben sei an dieser Stelle, dass aufgrund der hohen Reaktionswärme, die der Kühler C1001W auskoppelt, der Hydrierungsprozess ein Netto-Energieerzeuger ist und 3 bar Dampf für fremde Betriebsmittelnetze bereitstellen kann.

Betriebskennzahlen	Einheit	Wert
OH-DBT pro Tonne Produkt 18H-DBT	$\text{kg}_{\text{OH-DBT}}/\text{t}_{18\text{H-DBT}}$	2.084
Wasserstoff pro Tonne Produkt 18H-DBT	$\text{kg}_{\text{H}_2}/\text{t}_{18\text{H-DBT}}$	62
OH-DBT pro Tonne Produkt gespeichertes H_2	$\text{kg}_{\text{OH-DBT}}/\text{t}_{\text{H}_2}$	33.630
Energieerzeugung 3 bar Dampf pro Tonne Produkt 18H-DBT	$\text{GJ}_{3 \text{ bar Dampf}}/\text{t}_{18\text{H-DBT}}$	-2,3
Energieerzeugung 3 bar Dampf pro gespeichertes H_2	$\text{GJ}_{3 \text{ bar Dampf}}/\text{t}_{\text{H}_2}$	-37,3
elektr. Energiebedarf pro Tonne Produkt 18H-DBT	$\text{kWh}_{\text{el}}/\text{t}_{18\text{H-DBT}}$	171
elektr. Energiebedarf pro Tonne gespeichertes H_2	$\text{kWh}_{\text{el}}/\text{t}_{\text{H}_2}$	2.764
thermischer Energiebedarf für Dampf pro Tonne Produkt 18H-DBT	$\text{GJ}_{\text{th}}/\text{t}_{18\text{H-DBT}}$	3,83E-02
thermischer Energiebedarf für Dampf pro Tonne gespeichertes H_2	$\text{GJ}_{\text{th}}/\text{t}_{\text{H}_2}$	6,19E-01

Tab. 4-20: Spezifische Betriebskennzahlen für die Gesamtanlage der Hydrierung.

4.6 Apparate und Maschinen

Die Auslegungsdateien sind als Excel 2013-Dateien anhand ihrer Nummerierungen hinterlegt. Die Auslegung der verschiedenen Apparate wird im Folgenden dargestellt.

4.6.1 Reaktor C1001

Die Auslegung des Reaktors C1001 erfolgt als erster Schritt mithilfe der von der Arbeitsgruppe um Brückner ermittelten Verweilzeiten und Umsätze für die Hydrierung von OH-DBT über einem Ru/Al₂O₃-Katalysator. Die Betriebstemperatur und -druck betrugen dort 150 °C und 50 bar; die Verweilzeit betrug 1 h und der Umsatz 45%. (Brückner et al. 2014) Eine Übersicht über die wesentlichen Betriebsdaten ist am Ende des Kapitels in Tab. 4-23 gegeben. Die zu hydrierende Menge Wasserstoff ergibt sich aus dem Gewichtsanteil an Wasserstoff in 18H-DBT und der in Kap. 4.1 berechneten Kapazität:

$$\dot{m}_{H_2} = \dot{m}_{18H-DBT} \cdot w_{H_2} \quad (Gl. 4-9)$$

Für einen Gewichtsanteil von 6,2% Wasserstoff und einer Kapazität von 18H-DBT von 920 kg/h werden daher 57 kg/h Wasserstoff durch die Reaktion verbraucht. Anhand des in Kap. 4.4 geschilderten Simulationsverfahrens lässt sich dann der tatsächliche aufzugebene Massenstrom Wasserstoff ermitteln. Dieser ergibt sich zu 254 kg/h Wasserstoff. Aus der Massenerhaltung ergibt sich für den anhand des Umsatzes der eingehende Molenstrom von OH-DBT $\dot{n}_{OH-DBT,ein}$ nach (Gl. 4-10).

$$\begin{aligned} \dot{n}_{OH-DBT,ein} - \dot{n}_{OH-DBT,aus} &= \dot{n}_{18H-DBT,aus}; \\ X &= \frac{\dot{n}_{OH-DBT,ein} - \dot{n}_{OH-DBT,aus}}{\dot{n}_{OH-DBT,ein}} \\ &\Leftrightarrow X = \frac{\dot{n}_{18H-DBT,aus}}{\dot{n}_{OH-DBT,ein}} \\ &\Leftrightarrow \frac{\dot{n}_{18H-DBT,aus}}{X} = \dot{n}_{OH-DBT,ein} \end{aligned} \quad (Gl. 4-10)$$

So beträgt der eingehende Molenstrom von OH-DBT $\dot{n}_{OH-DBT,ein}$ 7.037 mol/h. Daraus folgt für den in einen Molenstrom umgerechneten, ausgehenden Massenstrom von 18H-DBT $\dot{n}_{18H-DBT,aus}$ und (Gl. 4-10) ein ausgehender Molenstrom von OH-DBT $\dot{n}_{OH-DBT,aus}$ von 3.870 mol/h. Aus der stöchiometrischen Gleichung (Gl. 3-4) folgt für den stöchiometrischen Faktor des Wasserstoffs $\nu_{H_2,H}$ von -9 nach (Gl. 4-11) für $\dot{n}_{H_2,aus}$ 98.499 mol/h.

$$\dot{n}_{H_2,aus} = |\nu_{H_2}| \dot{n}_{OH-DBT,aus} \quad (Gl. 4-11)$$

Der Bilanzkreis des Reaktors C1001 umschließt den Hydrozyklon A1021, die Umwälzpumpe P1020 und den Kühler C1001W. Mitgerissene Tropfen werden im Reaktor-Kopfstrom hier nicht berücksichtigt. Ebenso wird mitgerissener Wasserstoff im Sumpfstrom in dieser Auslegung nicht weiter berücksichtigt. Sie fließen aber in die Auslegung des Zyklons A1020 und der Flashbehälter B3033 und B3036 ein. Der Hydrozyklon A1021 wurde nicht ausgelegt, der der rückgeführte Strom vom Sumpf des Hydrozyklons unbekannt ist. Auslegungsverfahren für Hydrozyklone sind zwar verfügbar, aber typischerweise anwendungsspezifisch. Hingegen lassen sich Gaszyklone sehr gut und für eine große Anzahl verschiedener Medien berechnen. (Stieß 2009; Schubert 2012) Mithilfe der stöchiometrischen Gleichung aus (Gl. 3-4) und Dichten nach den Berechnungsverfahren in Kap. 4.2.3 kann dann die Mol-, Massen-, Volumen- und Konzentrationsbilanz für den gesamten Apparat als Bilanzkreis aufgestellt werden.

Bevor die Verweilzeit und das Reaktorvolumen berechnet werden können, muss jedoch zunächst über die Reaktionsordnung nachgedacht werden. Eine Arbeitsgruppe um Müller hat außerdem die Zwischenprodukte 4H-DBT und 8H-DBT identifiziert, sodass sich bis zu 8 kinetische Ausdrücke formulieren lassen. (Müller et al. 2016)

Salmi diskutiert, dass viele Hydrierungen mit Aromaten dem gleichen kinetischen Ansatz mit einer Langmuir-Charakteristik folgen, da die Kinetik vor allem durch die Verfügbarkeit von Adsorptionsstellen für Wasserstoff begrenzt ist. Dieser Ansatz ist in (Gl. 4-12) dargestellt. (Salmi et al. 2010)

$$r = \frac{kK_A K_H c_A c_H}{(3K_A c_A + \sqrt{K_H c_H + 1})^3} \quad (\text{Gl. 4-12})$$

In (Gl. 4-12) bezeichnet k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion und K die Adsorptionsparameter. Der Index A gilt hier für den Aromat und der Index H gilt für den Wasserstoff. Wie in Kap. 3.3.1 beschrieben, existiert jedoch noch keine Makro- oder Mikrokinetik für das Stoffsystem OH-DBT / 18H-DBT. Folglich muss behelfsmäßig auf eine Modellreaktion zurückgegriffen werden. Flüssigphasen-Hydrierungen von Aromaten sind äußerst unüblich. Eine solche Flüssigphasen-Hydrierung ist jedoch die Reaktion von Benzen zu Cyclohexen (sic). Eine Arbeitsgruppe um Hu hat diese über einem Ruthenium-Katalysator bei 150 °C und 43,1 bar untersucht. Sie argumentieren, dass die Geschwindigkeit von Flüssigphasen-Hydrierungen ebenfalls stark von der Verfügbarkeit von Adsorptionsstellen für Wasserstoff abhängt. Folglich verhalte sich das System eher wie eine Reaktion 1. Ordnung. (Hu und Chen 1997) Aus einem nicht genannten Grund geben sie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante jedoch in einer Einheit für eine Reaktion 2. Ordnung an. Da sie aber den Versuchsablauf umfassend dokumentiert haben, dividieren wir diese beobachtete Reaktionsgeschwindigkeitskonstante durch die von ihnen verwendete Konzentration von Benzen von ca. 4.8 kmol/m³. So erhält man die berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung. Die von Hu und Chen ermittelten Carberry-Zahlen werden hier nicht weiter verwendet. Stattdessen werden das Thiele-Modul und der Katalysator-Wirkungsgrad ermittelt. Der von ihnen ermittelte kinetische Ansatz wird daher für den Reaktor C1001 verwendet. Der Diffusionskoeffizient von Benzen in Wasser D_{Benzen} beträgt 7,5·10⁻⁹ m²/s. (Hu und Chen 1997) Mithilfe von (Gl. 4-13) lässt sich in Abhängigkeit des Katalysator-Durchmessers d_{32} von 2 µm, der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{obs} und der Schüttdichte des Katalysators ρ_s von 1.320 kg/m³ das Thiele-Modul ϕ ermitteln. (Salmi et al. 2010)

$$\phi = L \sqrt{\frac{k\rho_s}{D_i}} = d_{32} \sqrt{\frac{k_{\text{obs}}\rho_s}{D_{\text{Benzen}}}} \quad (\text{Gl. 4-13})$$

Der Katalysator-Wirkungsgrad berechnet sich dann nach (Gl. 4-14). (Salmi et al. 2010)

$$\eta_{\text{Kat}} = \frac{\tanh(\phi)}{\phi} \quad (\text{Gl. 4-14})$$

Die wesentlichen kinetischen Daten sind in Tab. 4-21 aufgeführt.

Umsatz	Selektivität Cyclohexen	k_{obs}	k_{calc}	ϕ	η_{Kat}
/ %	/ %	/ mol/m ³ /s	/ s ⁻¹	/ -	/ -
0,12	0,76	1,180	2,455E-04	0,911	0,792
0,34	0,68	0,951	1,979E-04	0,818	0,824
0,45	0,62	0,801	1,665E-04	0,751	0,847
0,55	0,56	0,650	1,352E-04	0,676	0,871
0,69	0,46	0,350	7,282E-05	0,496	0,925
0,78	0,43	0,050	1,040E-05	0,188	0,988

Tab. 4-21: Kinetische Daten für die Flüssigphasen-Hydrierung von Benzen zu Cyclohexen (sic). (Hu und Chen 1997)

Die Katalysator-Formulierung stammt von Brücker. Sie dosierten den Katalysator mit 400 mol OH-DBT zu 1 mol Ruthenium. Das Verhältnis von Träger zu aktiver Spezies beträgt 4 mol Aluminiumoxid zu 1 mol Ruthenium. Insgesamt werden daher 6,7 kg Katalysator benötigt. Davon entfallen 1,3 kg auf Ruthenium und 5,4 kg auf den Aluminiumoxid-Träger. Die Materialbilanz der Komponente OH-DBT als isothermer CSTR 1. Ordnung ergibt sich nach (Gl. 4-15).

$$0 = c_{OH-DBT,ein} - c_{OH-DBT,aus} - k \cdot \tau_L \cdot c_{OH-DBT,ein} \quad (Gl. 4-15)$$

$$\Leftrightarrow c_{OH-DBT,aus} = c_{OH-DBT,ein} (1 - k \cdot \tau_L)$$

Für einen Umsatz von 45% ermittelten auch Hu und Chen eine Verweilzeit von ca. 1 h. Jedoch ergibt sich ein lineares Optimierungsproblem, da das Gleichungssystem mit vorgegebenen Werten für Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, Umsatz und Verweilzeit überdefiniert ist. Folglich wird die Verweilzeit neu gewählt. Für einen Umsatz von 45% und die berechnete Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_{calc}(X)$ von $1,665 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ beträgt die dann ermittelte Verweilzeit der Flüssigphase τ_L 45 min. Die Energiebilanz erlaubt dann die Auflösung nach der adiabaten Temperaturerhöhung nach (Gl. 4-16).

$$0 = T_0 - T + \frac{(-\Delta_R h)}{\bar{\rho} \bar{c}_p} \cdot k \tau_L c_{OH-DBT,ein} \quad (Gl. 4-16)$$

$$\Leftrightarrow \Delta T_{ad} = \frac{(-\Delta_R h)}{\bar{\rho} \bar{c}_p} \cdot k \tau_L c_{OH-DBT,ein}$$

Die adiabate Temperaturerhöhung ΔT_{ad} beträgt zu diesem Betriebspunkt 536 K. Erweitert man (Gl. 4-16) um mittlere Dichten, Wärmekapazitäten und Volumenströme erhält man die Energiebilanz als Wärme nach (Gl. 4-17).

$$0 = T_0 - T + \frac{(-\Delta_R H)}{\bar{\rho} \bar{c}_p} \cdot k \tau_L c_{OH-DBT,ein} \rightarrow \dot{Q}_R = F_l \bar{\rho} \bar{c}_p \cdot \frac{(-\Delta_R H)}{\bar{\rho} \bar{c}_p} k \tau_L c_{OH-DBT,ein} \quad (Gl. 4-17)$$

$$\Leftrightarrow \dot{Q}_R = F_l (-\Delta_R H) k \tau_L c_{OH-DBT,ein} \dot{Q}_{konvektiv,i,ein} + \dot{Q}_R = \dot{Q}_{konvektiv,i,aus} + \dot{Q}_{W\ddot{U}}$$

$$\Leftrightarrow \dot{Q}_{W\ddot{U}} = \dot{Q}_R + \dot{Q}_{konvektiv,i,ein} - \dot{Q}_{konvektiv,i,aus}$$

So beträgt die insgesamt anfallende Reaktionswärme \dot{Q}_R 517,8 kW.

Aus den konvektiven Wärmeströmen anhand der Materialbilanz und der entsprechenden Wärmekapazitäten bei 150 °C folgt für die Leistung des Kühlers C1001W $\dot{Q}_{W\ddot{U}}$ 590,7 kW. In einer vorherigen Revision der Arbeit wurde der Kühler C1001W als eingesetzte Rohrschlange betrachtet. Für einen überschlägigen Wärmedurchgangskoeffizient $k_{W\ddot{U}}$ von 300 W/m²/K ergibt sich bei einer realistischen Rohrauswahl wie DN 10 jedoch eine benötigte Rohrlänge von über 5 km. Um die erforderliche Übertragungsfläche als Freiheitsgrad zu gewinnen, muss der Kühler C1001W daher als separater Apparat ausgeführt werden (vgl. Kap. 4.6.2).

Da eine möglichst lange Verweilzeit des Gases realisiert werden muss, soll der Reaktor eher höher als breit sein. Das H/D-Verhältnis wird daher zunächst mit 2 angesetzt. Der Füllgrad H_0 beträgt zunächst 80%. Das Mindest-Reaktorvolumen $V_{R,min}$ ergibt sich nach (Gl. 4-18) mit F_L von $5,598 \cdot 10^{-4}$ m³/s.

$$\begin{aligned} V_{R,min} &= F_L \cdot \tau_L \\ V_R &= \frac{V_{R,min}}{H_0} \end{aligned} \quad (Gl. 4-18)$$

So beträgt das Mindest-Reaktorvolumen $V_{R,min}$ 1,5 m³. Das gewählte Reaktorvolumen V_R beträgt 1,9 m³. Der Durchmesser des Reaktors folgt aus der Volumengleichung eines Zylinders nach (Gl. 4-19).

$$\begin{aligned} V_R &= \frac{D_R^2 \pi}{4} H_R; \frac{H_R}{D_R} = 2 \\ \Leftrightarrow V_R &= \frac{D_R^2 \pi}{4} 2 D_R \\ \Leftrightarrow V_R &= \frac{D_R^3 \pi}{2} \\ \Leftrightarrow D_R &= \sqrt[3]{2 \frac{V_R}{\pi}} \end{aligned} \quad (Gl. 4-19)$$

Daraus folgt für den Reaktor-Durchmesser D_R von 1,1 m und für die Reaktor-Höhe H_R von 2,1 m.

Als begasteter Reaktor muss für einen gegebenen Durchmesser berücksichtigt werden, dass zum einen die Verweilzeit des Gasstroms eine andere ist, als die der Flüssigkeit; zum anderen verdrängt das Volumen des Gases einen Teil der Flüssigkeit und drückt so den Flüssigkeitsspiegel nach oben (vgl. Kap. 3.5.1). Eine Arbeitsgruppe um Hikita hat den Gasrückhalt in Blasensäulen untersucht und eine Korrelation, wie in (Gl. 4-20) gezeigt, ermittelt. (Hikita et al. 1980)

$$\varepsilon_G \left[\frac{m_G^3}{m_R^3} \right] = 0,672 \left(\frac{u_G \eta_L}{\sigma} \right)^{0,578} \cdot \left(\frac{\eta_L^4 g}{\rho_L \sigma^3} \right)^{-0,131} \cdot \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0,062} \cdot \left(\frac{\eta_G}{\eta_L} \right)^{0,107} \quad (Gl. 4-20)$$

Nach (Gl. 4-20) beträgt der Gasrückhalt für den Betriebspunkt und die gegebene Reaktor-Geometrie ε_G von ca. $8,83 \cdot 10^{-2}$. Der neue Füllgrad lässt sich dann nach (Gl. 4-21) berechnen. (Stieß 2009)

$$H_1 = H_0 \left(1 + \frac{\varepsilon_G}{1 - \varepsilon_G} \right) \quad (\text{Gl. 4-21})$$

Der neue Füllgrad mit Gasrückhalt H_1 beträgt dann 88%. Dies ist akzeptabel für den Betrieb des Reaktors.

Zlokarnik schlägt in seinem Buch für begaste Rührkessel, die Reingase verwenden, insbesondere Hohlrührer als Rohrrührer vor. Diese bestehen aus einer Hohlwelle, durch die Gas geleitet wird, und 4 kurze Rohre pro Rührerstufe, die jeweils senkrecht von der Welle abstehen. Diese Rohre dispergieren dann das Gas in der Flüssigphase. Zusätzlich sorgen eine Bohrung an der Welle im Gasraum des Reaktors und der axiale und radiale Fördereffekt des Rührers für ein Ansaugen und Redispergieren von ausgetretenem Gas. Rohrrührer benötigen jedoch deutlich mehr Energie als Scheibenrührer zur Dispergierung von Gas. Daher muss die Gasbelastung und Leistungscharakteristik des Rührers überprüft werden. Die von Zlokarnik für 20 °C warmes Wasser ermittelten Geometrieverhältnisse sind in Tab. 4-22 aufgeführt.

Geometrieverhältnisse	Formelzeichen	Wert
Bodenabstand / Rührerdurchmesser	h_R/d_R	1
Empfohlene Reaktorhöhe / Reaktordurchmesser	H_R/D_R	1
Reaktordurchmesser / Strombrecherbreite	D_R/δ	10
Durchlassbohrung Welle	-	
Rührerdurchmesser / Innendurchmesser Hohlwelle	d_R/d_w	10
Rührerdurchmesser / Innendurchmesser Auslass-Rührerspitze	d_R/d_{ri}	7,5
Rührerdurchmesser / Außendurchmesser Auslass-Rührerspitze	d_R/d_{ra}	6
Begasungsbeginn $Fr \cdot d_R/H'$		0,156
Flüssigkeitsüberdeckung / Rührerdurchmesser	H'/d_R	2,33
Reaktordurchmesser / Rührerdurchmesser	D_R/d_R	3,33

Tab. 4-22: Geometrieverhältnisse für Rohrrührer nach Zlokarnik 1999.

Der Rührerdurchmesser kann leicht nach (Gl. 4-22) berechnet werden.

$$\frac{D_R}{d_R} = 3,33 \leftrightarrow d_R = \frac{D_R}{3,33} \quad (\text{Gl. 4-22})$$

Nach (Gl. 4-22) beträgt der Rührerdurchmesser d_R und daraus folgend der Bodenabstand h_R von 0,3195 m.

Die Flüssigkeitsüberdeckung H' ergibt sich aus der Differenz der Höhe des Flüssigkeitsspiegel H_L von 1,7 m im Reaktor und des Bodenabstandes des Rührers h_R .

$$H' = H_L - h_R = H_0 H_R - h_R \quad (\text{Gl. 4-23})$$

Die Flüssigkeitsüberdeckung H' beträgt damit 1,383 m. Damit lässt sich die Prozess-Kennzahl $Fr \frac{d_R}{H'}$ nach (Gl. 4-24) berechnen.

$$\text{Prozess - Kennzahl} = Fr \frac{d_R}{H'} \quad (\text{Gl. 4-24})$$

Die Froude-Zahl eines Rührers Fr berechnet sich nach (Gl. 4-25).

$$Fr = \frac{n^2 d_R}{g} \leftrightarrow n = \sqrt{Fr \frac{g}{d_R}} \quad (\text{Gl. 4-25})$$

Aus dem Begasungsbeginn $Fr_{min} \frac{d_R}{H'}$ von 0,156 folgt die Mindest-Froude-Zahl Fr_{min} nach (Gl. 4-26).

$$Fr_{min} \frac{d_R}{H'} = 0,156 \leftrightarrow Fr_{min} = 0,156 \frac{H'}{d_R} \quad (\text{Gl. 4-26})$$

Aus Gleichung (Gl. 4-25) folgt, dass die Drehzahl iterativ gewählt werden muss. Die Gasbelastung eines begasten Rührwerksbehälters Q_G kann nach (Gl. 4-27) berechnet werden.

$$Q_G = \frac{F_{G,ein}}{n d_R^3} \quad (\text{Gl. 4-27})$$

Zlokarnik schlägt für die maximale Gasbelastung $Q_{G,max}$ von Rohrrührern mit Froude-Zahlen zwischen 0,2 und 5 vor:

$$Q_{G,max} = 0,05 Fr^{\frac{3}{4}} \quad (\text{Gl. 4-28})$$

$$0,2 < Fr < 5$$

Der Reaktor muss durch die signifikante Menge Wasserstoff, die zirkuliert wird, in ausreichendem Abstand zur maximalen Gasbelastung $Q_{G,max}$ betrieben werden.

Die Reynolds-Zahl Re lässt sich dann nach (Gl. 4-29) berechnen.

$$Re = \frac{nd_R^2 \bar{\rho}_L}{\bar{\eta}_L} \quad (Gl. 4-29)$$

Für die Leistungscharakteristik bzw. Newton-Zahl Ne von Rohrrührern schlägt Zlokarnik (Gl. 4-30) vor.

$$Ne = [0,42 + \exp(-0,317 Fr - 0,616)] \left(\frac{H'}{d_R} \right)^{0,25} \quad (Gl. 4-30)$$

Somit lässt sich dann die Leistungsaufnahme des Rührers aus der allgemeinen Formel der Newton-Zahl Ne ermitteln.

$$Ne = \frac{P_{el}}{\bar{\rho}_L n^3 d_R^5} \leftrightarrow P_{el} = Ne \bar{\rho}_L n^3 d_R^5 \quad (Gl. 4-31)$$

Die Randbedingungen sind $Q_G \ll Q_{G,max}$, $Fr_{min} \ll Fr$ und $Re \sim 10^5$, da für die meisten Rührertypen der Leistungseintrag mit Reynolds-Zahlen größer als 10^5 konstant bleibt. (Zlokarnik 1999) Ein wesentliches Problem ist dabei die maximale Gasbelastung. Diese steigt signifikant mit zunehmender Drehzahl. Da es sich um einen verhältnismäßig kleinen Behälter handelt und Scherkräfte für das Medium unbedeutend sind, seien auch Reynolds-Zahlen größer als 10^5 zulässig, da die Leistungsaufnahme des Rührers möglicherweise klein ausfällt. Der Sicherheitszuschlag für den Abstand von Fr_{min} zu Fr und Q_G zu $Q_{G,max}$ soll 1,1 betragen. Die resultierende Drehzahl für diese Randbedingungen beträgt 518 min^{-1} . Die berechnete Rührerleistung beträgt dabei 1,58 kW, sodass der volumenspezifische Leistungseintrag $1,05 \text{ kW/m}^3$ beträgt. Wesentliche Auslegungsdaten des Reaktors C1001 nach heuristischen Regeln sind in Tab. 4-23 gegeben.

Parameter	Formelzeichen	Einheit	Wert
Durchmesser	D_R	/ m	1,1
Höhe	H_R	/ m	2,1
-	H_R/D_R	/ -	2
Volumen	V_R	/ m ³	1,9
Umsatz	X	/ -	45%
Verweilzeit Flüssigkeit	τ_L	/ min	45,0
Verweilzeit Gas	τ_G	/ min	1,3
Füllgrad mit Gas Holdup	H_1	/ -	88%
Adiabate Temperaturerhöhung	ΔT_{ad}	/ K	523
Reaktionswärme	\dot{Q}_R	/ kW	591
Spezifischer Rührer-Leistungseintrag	-	/ kW/m ³	1,05
Rührerleistung	P_{el}	/ kW	1,58
Rührer-Drehzahl	n		
Newton-Zahl	Ne	/ -	0,83
Froude-Zahl (Rührer)	Fr	/ -	1,04
Reynolds-Zahl (Rührer)	Re	/ -	$4,32 \cdot 10^5$

Tab. 4-23: Wesentliche Auslegungsdaten des begasten Rührkessel-Reaktors C1001 nach heuristischen Regeln.

4.6.2 Wärmeübertrager

Wesentliche Leistungsdaten der Wärmeübertrager für die Hydrierung sind in Tab. 4-24 gegeben.

TP	Medium, eingehend (Rohrseite / Mantel- seite)	Bauweise	$\dot{Q}_{W\ddot{U}}$	$k_{W\ddot{U}}$	Fläche
			/ kW	/ W/m ² /K	/ m ²
C1001W	OH-DBT / 3 bar Kessel- speisewasser	Wasserdampfkessel	591	300	127,0
W1003	OH-DBT / 16 bar Dampf (OSBL)	Rohrbündel-Wär- meübertrager	119,0	350	3,3
W1004	OH-DBT / 18H-DBT mit Wasserstoff	Rohrbündel-Wär- meübertrager	106,0	300	27,0
W2006	MD-Wasserstoff / Kühlwasser-Vorlauf	Rohrbündel-Wär- meübertrager	28,3	200	1,1
W3032	18H-DBT mit Wasser- stoff / Kühlwasser- Vorlauf	Rohrbündel-Wär- meübertrager	4,8	285	2,3
W3041	MD-Wasserstoff / Kühlwasser-Vorlauf	Rohrbündel-Wär- meübertrager	90,1	200	10,5

Tab. 4-24: Wesentliche Leistungsdaten der Wärmeübertrager für die Hydrierung.

Das Berechnungsverfahren ist dabei weitestgehend einheitlich: Die erforderliche Leistung des Wärmeübertrager wird in ChemCAD berechnet. Die Massenbilanz und die gelöste Energiebilanz werden in Excel übertragen. Dort werden die Stoffwerte sowie die Materialbilanz hinterlegt. Anschließend erfolgt in Abhängigkeit der Medien-Kombination die Wahl eines überschlägigen Wärmedurchgangskoeffizienten $k_{W\ddot{U}}$ anhand eines Nomogramms. (Kroschwitz et al. 2004)

Dies ergibt sich aus dem überschlägigen Wärmeübergangskoeffizienten α_p auf der Produktseite für organische Öle von ca. 700 W/m²/K sowie dem überschlägigen Wärmedurchgangskoeffizient α_{SF} auf der Serviceseite für Brunnenwasser von ca. 1.000 W/m²/K. Die Berechnung der erforderlichen Übertragungsfläche erfolgt dann nach (Gl. 4-32) und (Gl. 4-33). Da ein CSTR ein System mit konzentrierten Parametern ist, können als Stoffwerte die Stoffwerte des Mediums 18H-DBT (1400) massenanteilig berechnet werden. Der Vorwärm-Kondensator W1003 muss so ausgelegt sein, dass er im Anfahrbetrieb in der Lage ist, den Eduktstrom alleine auf 150 °C vorzuwärmen.

Für den Kühler C1001W wurde die Massenbilanz händisch gelöst, da der rohrseitige Strom, welcher aus dem Reaktor für einen isothermen Betrieb rezirkuliert wird, in ChemCAD nicht abgebildet ist. Für organische Öle als Produktstrom und Kesselspeisewasser als Servicefluid ergibt das zuvor erwähnte Nomogramm einen Wärmedurchgangskoeffizienten $k_{W\ddot{U}}$ von ca. 300 W/m²/K. Die Berechnung der logarithmischen Temperaturdifferenz ΔT_{log} im Gegenstrom-Betrieb ist in (Gl. 4-32) gegeben.

$$\Delta T_{log} = \frac{\max(|T_{i,ein} - T_{SF,aus}|; |T_{i,aus} - T_{SF,ein}|) - \min(|T_{i,ein} - T_{SF,aus}|; |T_{i,aus} - T_{SF,ein}|)}{\ln \left(\frac{\max(|T_{i,ein} - T_{SF,aus}|; |T_{i,aus} - T_{SF,ein}|)}{\min(|T_{i,ein} - T_{SF,aus}|; |T_{i,aus} - T_{SF,ein}|)} \right)} \quad (Gl. 4-32)$$

Aus der gelösten Energiebilanz des Kühlers C1001W lässt sich dann die erforderliche Übertragungsfläche nach (Gl. 4-33) berechnen. (Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen 2013)

$$\dot{Q}_{W\ddot{U}} = k_{W\ddot{U}} A_{req} \Delta T_{log} \leftrightarrow A_{req} = \frac{\dot{Q}_{W\ddot{U}}}{k_{W\ddot{U}} \Delta T_{log}} \quad (Gl. 4-33)$$

Für Kühler C1001W beträgt die erforderliche Übertragungsfläche A_{req} 127 m². Die Wärmestromdichte $q_{W\ddot{U}}$ ergibt sich zu 4,64 kW/m². Die massenspezifische Energiebilanz des erzeugten 3 bar Dampfes mit Unterkühlung als 3 bar Kesselspeisewasser und Überhitzung als 3 bar Dampf ist in (Gl. 4-34) gegeben.

$$h_{SF,gesamt} = c_{p,L,SF}(T_{SF,B} - T_{SF,ein}) + x\Delta_v h + c_{p,G,SF}(T_{SF,aus} - T_{SF,B}) \quad (Gl. 4-34)$$

Erweitert man (Gl. 4-34) um den Massenstrom des Dampfes \dot{m}_{SF} , erhält man die Energiebilanz als Wärmeströme. Die Randbedingung ist, dass der Wärmestrom des erzeugten Dampfes gleich der erforderlichen übertragenen Wärmeleistung ist. Die Energiebilanz ist in (Gl. 4-35) gegeben.

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{SF,gesamt} &= \dot{Q}_{W\ddot{U}} \\ \leftrightarrow \dot{Q}_{W\ddot{U}} &= \dot{m}_{SF} \left(c_{p,L,SF}(T_{SF,B} - T_{SF,ein}) + x\Delta_v h + c_{p,G,SF}(T_{SF,aus} - T_{SF,B}) \right) \\ \leftrightarrow \dot{m}_{SF} &= \frac{\dot{Q}_{W\ddot{U}}}{c_{p,L,SF}(T_{SF,B} - T_{SF,ein}) + x\Delta_v h + c_{p,G,SF}(T_{SF,aus} - T_{SF,B})} \end{aligned} \quad (Gl. 4-35)$$

3 bar Dampf besitzt einen Siedepunkt $T_{SF,B}$ von 133,5 °C. Die Unterkühlung bzw. Überhitzung betrage jeweils 5 °C. Die auszukoppelnde Wärme $\dot{Q}_{W\ddot{U}}$ beträgt 590,7 kW. Der Sattedampfanteil x soll 1 betragen. So ergibt sich der Massenstrom Dampf \dot{m}_{SF} zu ca. 963 kg/h.

4.6.3 Pumpen, Verdichter und Förderorgane

Der Hubkolbenverdichter V2003 wurde mithilfe von ChemCAD ausgelegt. Eine adiabate Berechnung mit dem Isentropenexponenten bietet keinen Vorteil, da ChemCAD auch eine polytrope Berechnung erlaubt und eine Druck- und Volumenstromkorrektur für die Kostenschätzung hinterlegt hat. Couper et al. schlägt für einen Hubkolbenverdichter mit einem Verdichtungsverhältnissen zwischen 3 und 6 einen Wirkungsgrad zwischen 80 und 85% vor. Der Wirkungsgrad für einen solchen Verdichter wurde daher mit 0,82 angesetzt. (Couper 2012) Die Leistungsdaten sind in Tab. 4-25 Tab. 4-25: Leistungsdaten des Hubkolbenverdichters V2003 und seines Antriebes V2003M. gegeben. Im Hinblick auf mögliche Druckverluste wurde der benötigte Druck am Auslass p_{aus} um 2 bar auf 52 bar erhöht. Eine veraltete Revision der API 618-Norm empfahl für Hubkolbenverdichter eine maximale Betriebstemperatur von 150 °C, da sonst Schmierstoffe zu heiß werden. Mittlerweile gibt es jedoch auch ungeschmierte Hubkolbenverdichter, sodass zum einen Gasströme nicht kontaminiert werden und eine Entzündungsgefahr des Schmierstoffes nicht besteht. Die maximal zulässige Betriebstemperatur sollte daher 180 °C nicht überschreiten. (Press 2009) Das Gebläse V2011 benötigt eine detaillierte Rohrleitungsplanung, um den erforderlichen Luftvolumenstrom zu ermitteln. Leistungsdaten für V2011 sind daher im Umfang dieser Arbeit nicht eingeschlossen.

TP	Medium, eingehend	Apparategattung	$F_{G, \text{ein}}$	Δp	p_{aus}	P_{el}	η_{eff}
			/ m ³ /h	/ bar	/ bar	/ kW	
V2003	ND-Wasserstoff	Hubkolbenverdichter	189	35	52		0,82
V2003M	elektr. Leistung					150	

Tab. 4-25: Leistungsdaten des Hubkolbenverdichters V2003 und seines Antriebes V2003M.

Ähnlich wie Wärmeübertrager und der Verdichter erfolgte auch keine rigorose Auslegung der geplanten Pumpen. ChemCAD enthält außerdem Druckkorrekturen sowie verschiedene Ausführungen für die Kostenschätzung der Pumpen. Für Kreiselpumpen mit Volumenströmen von ca. 45 m³/h gibt KSB als Richtwert einen Wirkungsgrad von 60% an. Couper et al. geben für Kreiselpumpen mit weniger als 23 m³/h (100 gpm) einen Wirkungsgrad von 45% an. Als überschlägiger Wirkungsgrad für die Kreiselpumpen wird daher ein Wirkungsgrad von 0,5 angesetzt. Für Hubkolbenpumpen geben Couper et al. einen Wirkungsgrad zwischen 65 und 85% an, sodass hier als Mittelwert ein Wirkungsgrad von 0,75 gewählt wird. (Couper 2012; Hellmann 2009) Die Leistungsdaten der Pumpen sind in Tab. 4-26 gegeben. Die Pumpen P3038 und P3039 sind für die Verladung vorgesehen. Für sie sind lediglich überschlägige Betriebsdaten angegeben worden. Andererseits haben selbst kleinste Chemie-Normpumpen mit einem Preis von 3.000 – 4.000 € bereits größere Förderhöhen und -leistungen als es diese Pumpen benötigen.

TP	Medium, eingehend	Apparategattung	$F_{L, \text{ein}}$	Δp	p_{aus}	Δh	P_{el}	η_{eff}
			/ m ³ /h	/ bar	/ bar	/ m	/ kW	
P1002	OH-DBT	Hubkolbenpumpe	1,84	51	52	498,0		0,75
P1002M	elektr. Leistung						3,5	
P1020	18H-DBT-Slurry							
P1020M	elektr. Leistung							
P2051	Kühlwasser-Vorlauf	Kreiselpumpe	1,08	2	3	20,5		0,5
P2051M	elektr. Leistung						0,12	
P3038	18H-DBT	Kreiselpumpe	2,04	-	5	42,1		0,5
P3038M	elektr. Leistung						0,25	
P3039	18H-DBT	Kreiselpumpe	2,04	-	5	42,1		0,5
P3039M	elektr. Leistung						0,25	
P3042	Kühlwasser-Vorlauf	Kreiselpumpe	8,20	2	3	40,1		0,5
P3042M	elektr. Leistung						1,8	

Tab. 4-26: Leistungsdaten der Pumpen und dazugehöriger Antriebe für die Hydrierung.

Eine Auslegung der Pumpe P1020 im Reaktor-Sumpf ist nicht erfolgt, da der Kopfstrom des Hydrozyklons unbekannt ist und nur die Energiebilanz gelöst wurde. Eine Auslegung der Dosierschnecke für den Katalysator A1010 ist nicht erfolgt, da dies stark von den mechanischen Eigenschaften des Katalysator-Trägers abhängt.

4.6.4 Zyklon A1021

Für die Berechnung des Zyklons A1021 ist zunächst erforderlich, einen Trennkorn-Durchmesser x_t zu definieren. Dieser Trennkorn-Durchmesser entspricht dem Durchmesser der Tropfen, die beim Austritt von Wasserstoff aus der Flüssigkeit im Reaktor C1001 mitgerissen werden. Für den Entstehungsmechanismus von Tropfen durch austretende Gasblasen wird auf die in diesem Kapitel zitierte Literatur verwiesen. Dieser Vorgang wird Flüssigkeitsmitriss (*Liquid entrainment*) genannt (vgl. Kap. 3.5.1). Daher muss in einem ersten Schritt näherungsweise bestimmt werden, wie groß die Tropfen sind, die bei einem solchen Mitriss entstehen. In Zweiphasen-Strömungen zwischen Gas und Flüssigkeit berechnet man häufig eine fiktive Strömungsgeschwindigkeit namens Gasleerrohrgeschwindigkeit u_G (*Superficial gas velocity*). Dieser Wert bezeichnet die Strömungsgeschwindigkeit, die das Gas in einem idealen, leeren Rohr erreichen würde.

Sie ergibt sich aus dem Quotienten des Gasvolumenstroms am Reaktor und dem Querschnitt des Stutzens zwischen Reaktor und Zyklons A nach (Gl. 4-36).

$$u_G = \frac{F_{G,aus}}{A} \quad (Gl. 4-36)$$

Die Menge mitgerissene Flüssigkeit wird als *entrainment rate* E_0 bezeichnet. Lau und Cui haben den Flüssigkeitsmitriss in einer Hochdruck-Blasensäule für das Wärmeträgeröl Paratherm NF und Luft bei 31 bar untersucht. (Lau et al. 2005) Sie fanden folgende Korrelation:

$$\frac{E_0}{Au_G \rho_G} = 0,79 Re_d^{1,5} We^{0,88} \quad (Gl. 4-37)$$

In den Abbildungen verwenden die Autoren für E_0 die Dimensionen $L \cdot T^{-1}$. Unter diesen Umständen ist (Gl. 4-37) jedoch nicht dimensionsneutral und die Autoren begründen dies nicht weiter. Die *entrainment rate* E_0 wird meistens als Quotient des Tropfenvolumenstroms zum verfügbaren Querschnitt in $m^3/s/m^2$ oder vereinfacht in m/s gegeben. Vermutlich geben die Autoren daher in (Gl. 4-37) die *entrainment rate* E_0 in kg/s als stoffunabhängige Größe an. Diese wird im Folgenden daher als E_1 bezeichnet.

Die Reynolds-Zahl eines Tropfens in einer Gasphase ist in (Gl. 4-38) gegeben.

$$Re_d = \frac{\rho_G u_T d_T}{\eta_G} \quad (Gl. 4-38)$$

Die Weber-Zahl einer Gasblase in einer Flüssigphase lautet:

$$We = \frac{\rho_L u_G^2 d_B}{\sigma_L} \quad (Gl. 4-39)$$

Für die Ermittlung der Reynolds-Zahl des Tropfens Re_d und der Weber-Zahl We müssen also die schwerzugänglichen Systemparameter des Tropfendurchmessers d_T und des Blasendurchmessers d_B bekannt sein. Zlokarnik gibt an, dass die Blasenauftiegs geschwindigkeit bei Blasen größer als 2 mm konstant ist. Dann soll als Annahme gelten, dass der Blasendurchmesser d_B mindestens 2 mm betrage. Daraus ergibt sich eine Weber-Zahl von $3,53 \cdot 10^{-2}$. Bei einem Stutzen zwischen Reaktor und Zyklon von ca. 350 mm Innendurchmesser ergibt sich eine Gasleerrohrgeschwindigkeit von 0,2 m/s (20 cm/s). Bei 31 bar im System Paratherm NH-Luft ermittelten Lau et al. eine *entrainment rate* E_0 von $2,9 \cdot 10^5$ m/s. Als erste Näherung wird dieser Wert verwendet, wobei aus den Messungen ersichtlich ist, dass mit einem deutlich höheren Wert bei höheren Betriebsdrücken gerechnet werden muss. Um die *entrainment rate* E_0 in m/s in E_1 in kg/s für das System Wasserstoff im Stutzen zu überführen, wird (Gl. 4-40) verwendet.

$$E_1 \left[\frac{kg}{s} \right] = E_0 \left[\frac{m}{s} \right] \rho_G \left[\frac{kg}{m^3} \right] A [m^2] \quad (Gl. 4-40)$$

Nach (Gl. 4-40) ergibt sich die *entrainment rate* E_1 zu $7,93 \cdot 10^4$ kg/s für einen Stutzen-Innendurchmesser von 350 mm und eine Dichte des MD-Wasserstoffes am Stutzen von ca. $2,8 \text{ kg/m}^3$. Nun lässt sich die gegebene Funktion nach dem Tropfendurchmesser d_T schrittweise lösen. Mithilfe der Weber-Zahl lässt sich (Gl. 4-37) nach der Reynolds-Zahl umstellen:

$$E_1 \left[\frac{kg}{s} \right] = 0,79 Re_d^{1,5} We^{0,88} A_L u_G \rho_G \quad (Gl. 4-41)$$

$$\leftrightarrow Re_d = \left(\frac{E_1}{0,79 We^{0,88} A_L u_G \rho_G} \right)^{\frac{2}{3}}$$

Somit ergibt die Reynolds-Zahl für den Tropfen Re_d von $7,8 \cdot 10^3$. Damit liegt die Reynolds-Zahl im Newton-Bereich für Reynolds-Zahlen eines Partikels größer als 2.000. Der Widerstandsbeiwert der Sinkgeschwindigkeit kann daher durch (Gl. 4-42) ermittelt oder überschlägig mit 0,44 angesetzt werden.

$$c_w(Re_d) = \frac{24}{Re_d} + \frac{4}{\sqrt{Re_d}} + 0,4 \quad (Gl. 4-42)$$

Damit kann dann iterativ die Sinkgeschwindigkeit des Tropfens u_T und damit der Tropfendurchmesser d_T nach den Gleichungen (Gl. 4-38) und (Gl. 4-43) ermittelt werden.

$$u_T = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{\rho_L - \rho_G}{\rho_G} \frac{g d_T}{c_w(Re_d)}} \quad (Gl. 4-43)$$

Das Konvergenzkriterium bildet sich aus dem Quotient der Reynolds-Zahl für einen gegebenen Tropfendurchmesser geteilt durch die in (Gl. 4-41) ermittelte Reynolds-Zahl und soll 1 ergeben. Das Ergebnis ist ein Tropfendurchmesser d_T von 4,7 mm. (Lau et al. 2005; Schubert 2012)

Mit dem Tropfendurchmesser d_T als Ansatz für das Trennkorn lässt sich dann die Geometrie des Zyklons berechnen. Für den Berechnungsansatz nach Barth und Muschelknautz von Zyklonen mit axialem Einlauf und geraden Schaufeln sind die Geometrie-Kennzahlen in Tab. 4-27 gegeben.

Kennzahl	Formelzeichen	Einheit	Wert
Zyklondurchmesser zu Tauchrohrdurchmesser	$R = d_a/d_i$	-	2,26
Einlaufdurchmesser zu Tauchrohrdurchmesser	$R_e = d_e/d_i$	-	3,08
Tauchrohrabstand zum Boden zu Tauchrohrradius	$H_i = h_i/r_i$	-	9,27
Zyklonhöhe zu Tauchrohrradius	$H = h/r_i$	-	12
Einlaufquerschnitt zu Tauchrohrquerschnitt	$F = A_e/A_i$	-	1
Umfangsgeschwindigkeit auf der Trennfläche zu Tauchrohr Austrittsgeschwindigkeit	$U = u_{\varphi i}/u_i$	-	1,96
Einlaufbeiwert	α	-	0,85

Tab. 4-27: Geometrie-Kennzahlen für Zyklone mit axialem Einlauf und geraden Schaufeln nach Barth und Muschelknautz. (Schubert 2012)

Der maximale zulässige Druckverlust Δp_{max} sei mit 12 mbar angesetzt. Dies ist ein akzeptabler Richtwert, da beispielsweise US-amerikanische Emissionsbedingungen Druckverluste zwischen 7,5 und 15 mbar für Zyklone akzeptieren, um die gewünschte Trennschärfe sicherzustellen. (Funk 2015) Damit lässt sich die Tauchrohrgeschwindigkeit nach (Gl. 4-44) bestimmen.

$$u_i = \sqrt{\frac{2\Delta p_{max}}{\rho_G \xi_{ges}}} \quad (Gl. 4-44)$$

Der Gesamtdruckverlust-Beiwert ξ_{ges} ist für Zyklone mit axialem Einlauf durch (Gl. 4-45) gegeben. Er setzt sich aus der Summe aller einzelnen Druckverlust-Beiwerte zusammen und ist abhängig von der Zyklon-Bauform.

$$\begin{aligned} \xi_{ges} &= \xi_E + \xi_H + \xi_I \\ 0,2 &< \xi_E < 0,5 \\ \xi_H &= \frac{U^2}{R(1 - \lambda \cdot H \cdot U)} \\ \xi_I &= 2 + 3U^{4/3} + U^2 \end{aligned} \quad (Gl. 4-45)$$

Der Reibungsbeiwert λ ist ebenfalls Geometrie- und systemabhängig. Für Beladungen μ kleiner als 1 und für Zyklone mit axialem Einlauf berechnet er sich nach (Gl. 4-46).

$$\lambda = \lambda_0(1 + 2\sqrt{\mu}); \lambda_0 = 0,005 \quad (Gl. 4-46)$$

Die Beladung μ berechnet sich aus der Tropfenkonzentration. Die Tropfenkonzentration ergibt sich nach (Gl. 4-47) aus dem Quotient der *entrainment rate* E_1 und dem in den Zyklon eintretenden Gasvolumenstrom F_G .

$$c_T = \frac{E_1}{F_G} \quad (Gl. 4-47)$$

Die Beladung μ ist dann der Quotient aus Tropfenkonzentration und Gasdichte:

$$\mu = \frac{c_T}{\rho_G} \quad (\text{Gl. 4-48})$$

Der Gesamtdruckverlust-Beiwert ξ_{ges} wird als Faktor zum Druckverlust Δp_{max} hinzugerechnet:

$$\Delta p_v = \xi_{ges} \frac{\rho_G}{2} u_i^2 \quad (\text{Gl. 4-49})$$

Der Tauchrohrdurchmesser d_i berechnet sich nach (Gl. 4-50).

$$d_i = 2 \sqrt{\frac{F_G}{\pi u_i}} \quad (\text{Gl. 4-50})$$

Aus (Gl. 4-48) bis (Gl. 4-50) ergibt sich ein berechneter Tauchrohrdurchmesser $d_{i,calc}$ von 60 mm. Gewählt wird ein Tauchrohrdurchmesser d_i von 60 mm. Die sich daraus ergebenden Betriebsdaten des Zyklons sind in Tab. 4-28 gegeben. (Schubert 2012)

Parameter	Formelzeichen	Einheit	Wert
Gewählter Einlaufdurchmesser	d_e	/ mm	350
Tauchrohrgeschwindigkeit	u_i	/ m/s	1,9
Druckverlust	Δp_v	/ mbar	12
Zyklon-Durchmesser	d_a	/ m	0,3
Tauchrohrdurchmesser	d_i	/ m	0,1
Tauchrohrabstand zum Boden	h_i	/ m	0,5
Zyklonhöhe	h	/ m	0,7

Tab. 4-28: Wesentliche Daten des Zyklons A1021.

Mithilfe dieser Angaben lässt sich dann die Trennkorngröße x_t berechnen, um die Trennschärfe des Zyklons zu beschreiben und eine Abtrennung der Tropfen sicherzustellen.

$$x_t = \sqrt{\frac{9\eta_G}{\rho_L}} \frac{1}{U \sqrt{H_i}} \sqrt{\frac{\pi r_i^3}{F_{G,R}}} \quad (\text{Gl. 4-51})$$

Die in (Gl. 4-51) berechnete Trennkorngröße x_t von 9,8 μm dient dann zur Erstellung der Trenngradkurve für Zyklone mit axialem Einlauf nach (Gl. 4-52).

$$T\left(\frac{x}{x_t}\right) = \left(1 + \frac{9,14}{\left(\frac{x}{x_t}\right)^{5,3}}\right)^{-0,53} \quad (\text{Gl. 4-52})$$

Für beliebige Tropfendurchmesser zwischen 1 und dem Tropfendurchmesser d_T von 4,7 mm ergibt sich dann die Trennkurve in Abb. 4-8. Da der Tropfendurchmesser d_T 2 Größenordnungen größer ist als die Trennkorngröße x_t ist von einer vollständigen Abscheidung auszugehen. Aus Abb. 4-8 ist ersichtlich, dass der Zyklon A1021 die mitgerissenen Tropfen aus dem Reaktor nahezu vollständig abscheidet. Vermutlich ist der Zyklon sogar überdimensioniert.

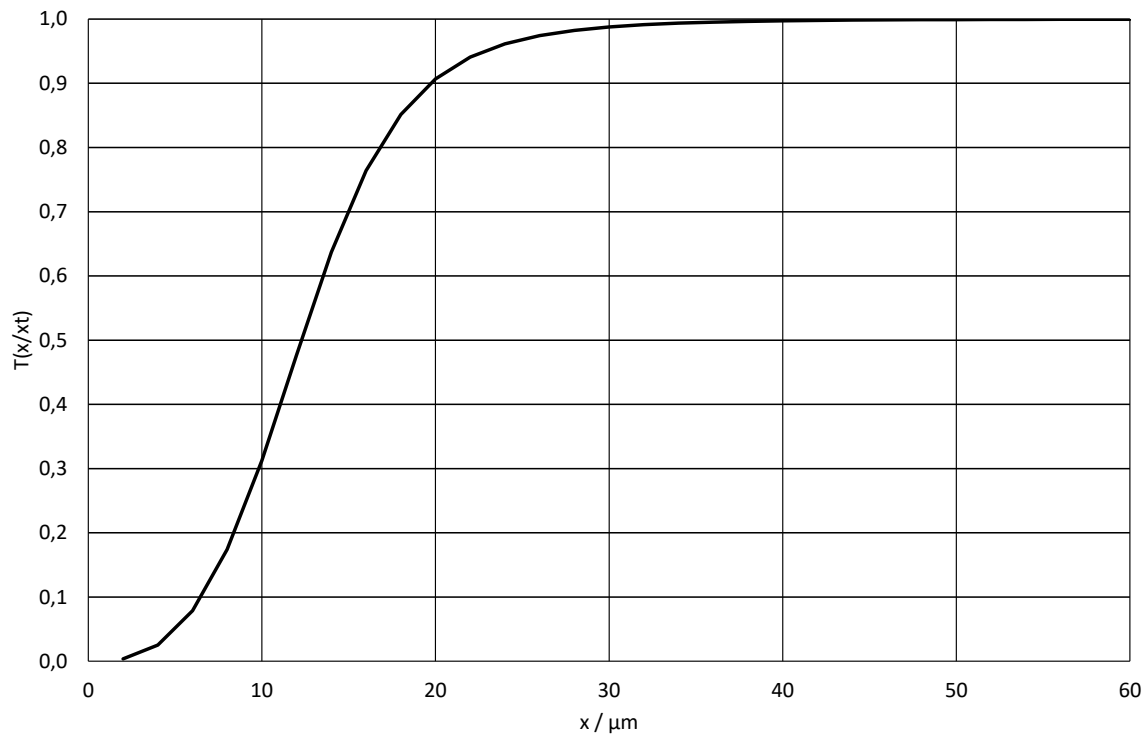


Abb. 4-8: Trennkurve des Zyklons A1021.

Für die Kostenschätzung wird der Zyklon als dünnwandiger Druckbehälter behandelt. Eine überschlägige Wanddicke von 2 mm wurde nach **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** ermittelt (vgl. Kap. 4.6.1).

4.6.5 Flashbehälter B3033, B3036

Der Begriff Flashbehälter bezeichnet einen Behälter, in dem zu einer gegebenen Temperatur und einem gegebenen Druck ein Dampf-Flüssig-Gleichgewicht eingestellt wird. Als Grundoperation handelt es sich hierbei folglich um eine Entspannungs-Destillation. Um die Abscheidungseigenschaften der Flashbehälter noch zu verstärken, sind diese zusätzlich mit einem sog. Demister-Einsatz ausgestattet. Die Material- und Energiebilanz dieser Behälter ist in ChemCAD gelöst. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass ChemCAD die Temperaturänderung bei einer Entspannung von Wasserstoff nicht richtig berechnet und eine Abkühlung berechnet (vgl. Kap. 2.1, 4.4). Folglich müssen für einen isothermen Betrieb vermutlich weitere Betriebsmittel bereitgestellt werden. So benötigt der Flashbehälter B3033 theoretisch für einen isothermen Betrieb eine Kühlleistung von 90 kW. Insbesondere bei großen Gasvolumina wie im Flashbehälter B3033 kann dies ein Problem werden.

Die Dampfgeschwindigkeit u_G berechnet sich aus der Dichtedifferenz der Phasen nach (Gl. 4-53).

$$u_G = C \left[\frac{m}{s} \right] \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_G}{\rho_G}} \quad (Gl. 4-53)$$

Für den Geschwindigkeitsbeiwert C schlägt Sattler bei Entspannungs-Destillationsblasen mit Demister-Einsatz einen Wert von 0,107 vor. Die Mindesthöhe des freien Dampfraums $H_{B,G}$ hängt von der zulässigen Dampftraumbelastung v_{zul} ab. Sattler schlägt vor, diese mit $3.600 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ für Entspannungsbehälter anzusetzen. So kann $H_{B,G}$ berechnet werden. Alternativ kann die zulässige Dampftraumbelastung auch iterativ nach (Gl. 4-54) ermittelt werden. (Sattler 2012)

$$v_{zul} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \text{ h}} \right] = 500 + \frac{40}{H_{B,G}^{1,5} + 0,01} \quad (Gl. 4-54)$$

Für Abscheidematten aus Gestricen sollte die Dampfgeschwindigkeit u_G nicht mehr als 3 m/s betragen (Raschig GmbH o. J.). Die Mindesthöhe des Flüssigkeitsraumes $H_{B,L}$ sollte mindestens $0,6 \text{ m}$ betragen (Uhde GmbH o. J.). Damit ergibt sich die Gesamthöhe aus (Gl. 4-55).

$$H_B = H_{B,G} + H_{B,L} \quad (Gl. 4-55)$$

Im Folgenden sind die berechneten Daten der Flashbehälter in Tab. 4-29 dargestellt. Die Gesamthöhen und Dampfgeschwindigkeiten zeigen kaum einen Unterschied, da der Dichteunterschied der Stoffsysteme für beide Flashbehälter identisch ist.

Parameter	Formelzeichen	Einheit	B3033	B3036
Behälterdurchmesser	D_B	/ m	0,13	0,01
Gesamthöhe	H_B	/ m	3,49	3,48
Dampfgeschwindigkeit	u_G	/ m/s	2,89	2,88
Wanddicke	s	/ mm	3	2

Tab. 4-29: Wesentliche Daten der Flashbehälter B3033, B3036.

Für die Kostenschätzung werden beide Behälter als dünnwandige Druckbehälter betrachtet. Eine überschlägige Wanddicke wurde jeweils nach **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** ermittelt (vgl. Kap. 4.6.1).

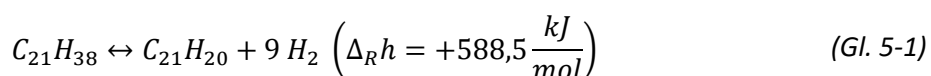
5 Dehydrierung von Perhydro-Dibenzyltoluen

Viele Prinzipien, die bei der Hydrierung von OH-DBT zum Einsatz kamen, treffen für die Dehydrierung von 18H-DBT in umgekehrter Richtung zu. Wie bei der Hydrierung von OH-DBT sind auch für die Dehydrierung von 18H-DBT keine technischen Erfahrungen für die Realisierung solcher Anlagen dokumentiert. Bisher existiert auch noch kein Markt für 18H-DBT. Daher müssen einige Annahmen getroffen werden, die im folgenden Kap. 5.1 dargestellt sind. Die Ergebnisse der Auslegung für die Dehydrierung von 18H-DBT fließen dann in eine Kostenschätzung der fixen Investition, der erforderlichen Ingenieursschätzung und der Produktionskosten.

5.1 Design Basis

Für die Dehydrierung sei eine dezentrale Infrastruktur vorgesehen. Diese verwendet beladenes 18H-DBT in existierender Mineralöl-Infrastruktur. Die Entladung des 18H-DBT erfolgt vor Ort. So werden zwar Skaleneffekte für den Bau der Dehydrierungsanlagen nicht genutzt. Dafür sind die Markteinstiegshürden durch Synergieeffekte aus der Nutzung der existierenden Infrastruktur signifikant geringer. Ein Tankvorgang mit Wasserstoff benötigt 5 bis 13 kg Wasserstoff und dauert zwischen 3 und 5 Minuten. (U.S. Department of Energy 2015) Folglich muss eine Tankstelle im Mittel in der Lage sein, 2,25 kg/min (135 kg/h) Wasserstoff zu dehydrieren. Da die gängigsten Kraftfahrzeug-Speichertechnologien zurzeit 350 bar und 700 bar cGH₂ darstellen, soll der Wasserstoff Protonenaustauschmembran-geeignet nach ISO 14687-2 mit 700 bar bereitgestellt werden. Die molare Reinheit muss mindestens 99,97 mol-% betragen. So bietet beispielsweise die Linde AG überirdische 45 bar/350 kg Standtanks oder 200 bar/200 kg Einheiten für unterirdische Anwendungen. Die Förderleistung der verwendeten ionischen Kompressoren wird bereits als Package Unit erprobt. Jedoch liegen die Förderleistungen mit ca. 33 kg/h noch unterhalb der Technologieziele. (Linde AG o. J.) Daher wird die Kapazität der Anlage zunächst mit 33 kg/h cGH₂-700 angesetzt. Diese Kombination von Speichertechniken ist ein Stück weit unvorteilhaft. Andere physikalische Speichertechniken wie CcH₂ sind überlegen (vgl. Kap. 2.3.1). Andererseits erfordern Speichertechniken mit Phasenübergängen eine große Anzahl Betriebsmittel, die als fertige Einheiten beschafft werden können. Bei einer Dehydrierungstemperatur von ca. 290 °C betrüge das Temperaturgefälle des Prozesses außerdem bei physikalischen Speichertechniken mit Phasenübergang ca. 540 K. Somit wird als ersten Schritt keine ad-hoc-Dehydrierung im Kraftfahrzeug betrachtet, sondern berücksichtigt, dass es sich bei cGH₂-700 um eine bereits umgesetzte Kraftfahrzeugtechnologie handelt, die beliefert wird.

Die in (Gl. 3-4) dargestellte Reaktion verläuft nun in die andere Richtung. Die Reaktion in (Gl. 5-1) ist endotherm. Aus der Erfahrung der Hydrierung ist somit absehbar, dass dem Reaktor enorme Mengen Energie zugeführt werden müssen.



Als Edukt wird das zuvor hydrierte Produkt gewählt. Folglich verwendet die Anlage ein Gemisch aus 53,4 gew-% OH-DBT und 46,6 gew-% 18H-DBT. Der wertschöpfende Anteil des Produktes ist dabei der im 18H-DBT gebundene Wasserstoff.

Da die Hydrierung reines OH-DBT verwendet, muss für einen Kreislaufprozess die Dehydrierung einen Umsatz von 100% realisieren und wieder reines OH-DBT bereitstellen. Damit ergeben sich die wesentlichen Massenströme der Gesamtanlage in Tab. 5-1. Daraus kann der Prozess schrittweise anhand der Erfahrungen aus der Hydrierung aufgebaut werden.

Parameter	Formelzeichen	Einheit	Wert
Gewählte Kapazität	$\dot{m}_{H_2,aus}$	kg/h	33
Gewichtsanteil H ₂ in 18H-DBT	w_{H_2}	gew-%	0,062
Massenstrom ein 18H-DBT	$\dot{m}_{18H-DBT,ein}$	kg/h	532,3
Massenverhältnis OH-DBT / 18H-DBT aus Hydrierungsprozess	$\dot{m}_{OH-DBT,ein} / \dot{m}_{18H-DBT,ein}$	-	1,1
Massenstrom ein OH-DBT	$\dot{m}_{OH-DBT,ein}$	kg/h	609,2
Molare Masse 18H-DBT	$M_{18H-DBT}$	kg/mol	0,29052
Molenstrom ein 18H-DBT	$\dot{n}_{18H-DBT,ein}$	mol/h	1.832
Umsatz		-	100%

Tab. 5-1: Design Basis für die Dehydrierung von 18H-DBT.

Als generelle Annahme erfolgt die Errichtung der Anlage in Deutschland als Package Unit-System. Anschlüsse für Wasser und Elektrizität werden als vorhanden betrachtet. Komplizierte Betriebsmittel-Netze für Dampf und eine Kühlwasser-Aufbereitung existieren nicht. Die intensive Verwendung von Elektrizität ist insbesondere attraktiv, wenn der Wasserstoff Elektrolyse-Prozessen zugeführt wird. Die Aufbereitung verwendeter Brauchwässer muss also in situ erfolgen. Da OH-DBT ohnehin als Edukt und Produkt in der Lage vorkommt, macht es auch Sinn OH-DBT als Wärmeträgeröl zu verwenden. Wie im Fall der Hydrierung sind Pufferkapazitäten für Rohstoffe, Betriebsmittel und Produkte vorgesehen, aber nicht Teil der Auslegung. Da ISO-Container typischerweise nicht höher als 2,896 m sind, sollten die Höhen von Apparaten und Maschinen einen ausreichenden Abstand zu diesem Wert haben. (Gesellschaft der Deutschen Versicherungswirtschaft e. V. 2018)

Die Schemata für die Benennung technischer Plätze sind in Abb. 4-1 und von Apparaten und Maschinen in Tab. 4-3 gegeben. Die Teilanlagen der Dehydrierung sind in Tab. 5-2 aufgeführt. Die Trennung der Teilanlagen für die Dehydrierung in Tab. 5-2 erfolgt analog zur Hydrierung in Tab. 4-4.

Ziffer Teilanlage	Teilanlage
40	Reaktion
50	Verdichtung
60	Trennung

Tab. 5-2: Nummerierung der Teilanlagen im Dehydrierungsprozess.

5.2 Prozessbeschreibung

Das Grundfließbild der Hydrierung ist in Abb. 5-1 als Vektorgrafik und im Anhang als PDF- und Visio 2013-Datei hinterlegt. Die Verfahrensfließbilder der Hydrierung sind in den Abb. 5-2 bis 5-4 als Vektorgrafik und im Anhang als PDF- und Visio 2013-Datei hinterlegt. Ströme, die nur zeitlich stark begrenzt betrieben werden, zum Beispiel im Fall von Havarien oder Anfahrbetrieben, sind in den Verfahrensfließbildern als *Normally No Flow* (NNF) gekennzeichnet.

Stickstoff zur Inertisierung erreicht im Anfahrbetrieb die Teilanlage 40 (Reaktion). Er durchströmt und inertisiert in drei Spülvorgängen den Vorwärmer W4010, den Vorwärmer W4016, den Reaktor C4001, die Heizung des Reaktors C4001W und den Zyklon am Reaktor-Kopf A4025. Der Stickstoff verlässt dann über einen Bypass die Anlage vor Eintritt in den Anlagenteil 60 (Trennung).

Der D-Katalysator (Platin auf Aktivkohle-Träger) erreicht im Anfahrbetrieb die Teilanlage 40 (Reaktion) zu Umgebungsbedingungen von 20 °C und 1 bar. Die Dosierschnecke A4004 dosiert den D-Katalysator in den Reaktor C4001.

Das 18H-DBT erreicht im Anfahr- und Regelbetrieb zu Umgebungsbedingungen von 20 °C und 1 bar die Anlagengrenzen der Teilanlage 40 (Reaktion). Die Kreiselpumpe P4007 pumpt das 18H-DBT auf einen Druck von 2 bar. Der Volumenstrom des 18H-DBTs wird über eine Volumenstromüberwachung und einen Frequenzumrichter an der Kreiselpumpe P4007 eingestellt. Das kalte 18H-DBT strömt dann in den Mantel des Vorwärmers W4010, der als Rohrbündel-Wärmeübertrager ausgeführt ist. Der Vorwärmer W4010 wird ungeregelt betrieben. Auf der Rohrseite des Vorwärmers W4010 fließt heißes Produkt aus dem Sumpf des begasten Rührkessel-Reaktors C4001 im Gegenstrom. 18H-DBT verlässt den Vorwärmer W4010 mantelseitig mit ca. 256 °C und einem Druck von 2 bar. Das vorgewärmte 18H-DBT strömt rohrseitig in den Vorwärmer W4016. Dort strömt 350 °C heißer OH-DBT-Wärmeträger aus einer internen Package Unit mantelseitig in den Vorwärmer W4016 und erwärmt das 18H-DBT auf die Endtemperatur von 290 °C. Der eingehende Volumenstrom OH-DBT-Wärmeträger wird über eine Temperaturregelung am Auslass der Rohrseite über ein Regelventil reguliert. Der OH-DBT-Wärmeträger verlässt den Vorwärmer W4016 mantelseitig mit einer Temperatur von 290 °C. 18H-DBT verlässt den Vorwärmer W4016 rohrseitig mit einer Temperatur von 290 °C und einem Druck von 1,5 bar. 18H-DBT strömt dann in den isotherm betriebenen, begasten Rührkessel-Reaktor C4001.

In der Teilanlage 40 (Reaktion) strömt 18H-DBT in den begasten Rührkessel-Reaktor C4001 über einen bündig am Reaktorboden installierten Einlauf und wirbelt so den suspendierten Katalysator auf. 18H-DBT wird mit dem D-Katalysator über einen hohlgebohrten Scheibenrührer intensiv vermischt und Niederdruck-Wasserstoff wird bei der Dehydrierung zu 290 °C und 1,5 bar freigesetzt. Ein Sicherheitsventil am Kopf des Reaktors und eine Berstscheibe am Sumpf des Reaktors C4001 sichern den Reaktor gegen Überdruck. Beide führen zu einer Purge-Leitung. Dort kann in Notfällen der Notfallkondensator W5091 den Reaktorinhalt auf 35 °C kühlen. Dieser wird dann in der Blow-Out-Chamber B5092 aufgefangen. Das Gas und die Flüssigkeit werden zu Fackeln außerhalb der Anlagengrenzen transportiert. Der begaste Rührkessel-Reaktor C4001 verfügt über zwei integrierte Zyclone zur Gas-Flüssig-Abtrennung am Kopf und zur Flüssig-Feststoff-Abtrennung am Sumpf.

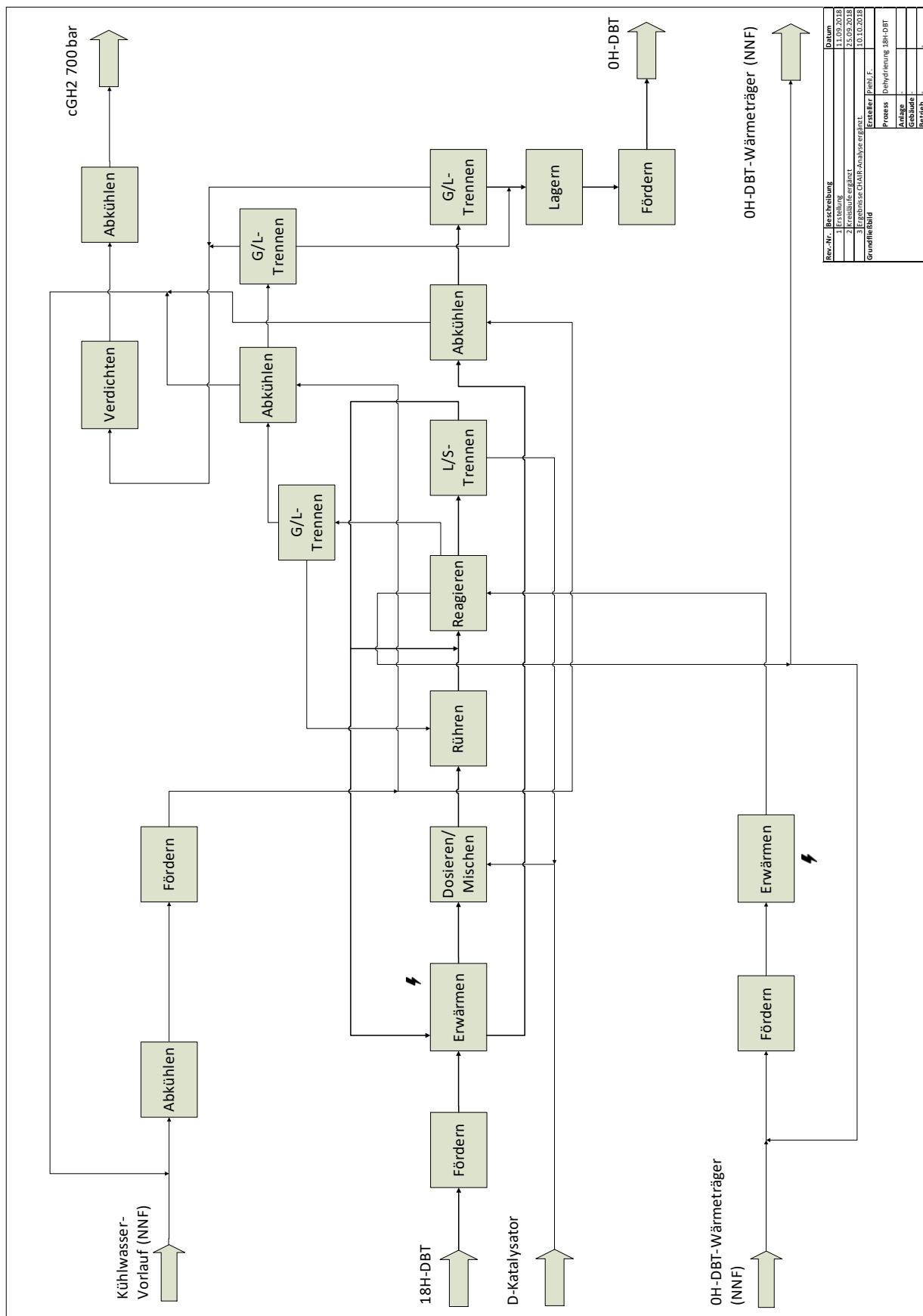


Abb. 5-1: Grundfließbild der Dehydrierung.

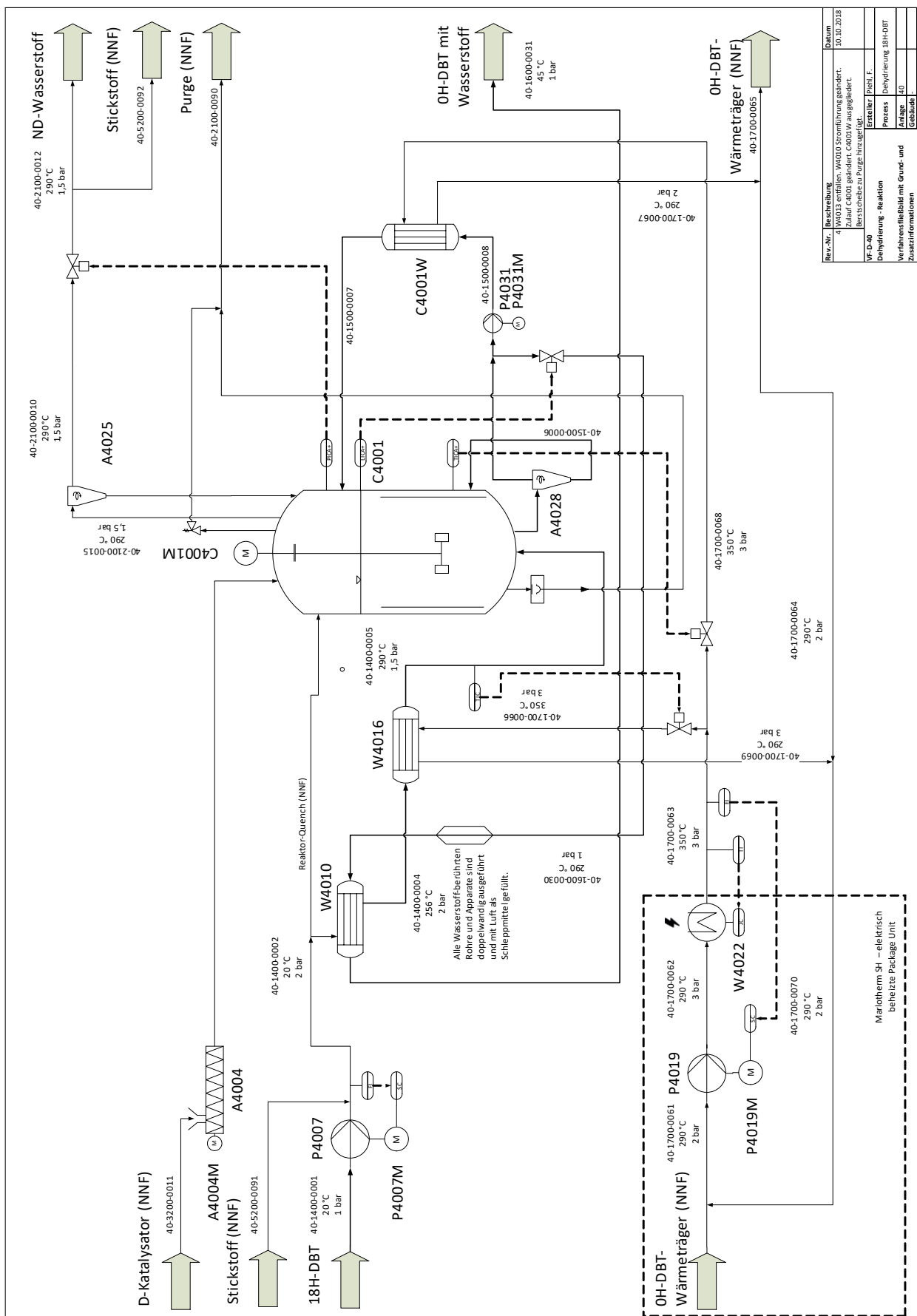


Abb. 5-2: Verfahrensflißbild der Dehydrierung mit Grund- und Zusatzinformationen, Teilanlage 40, Reaktion.

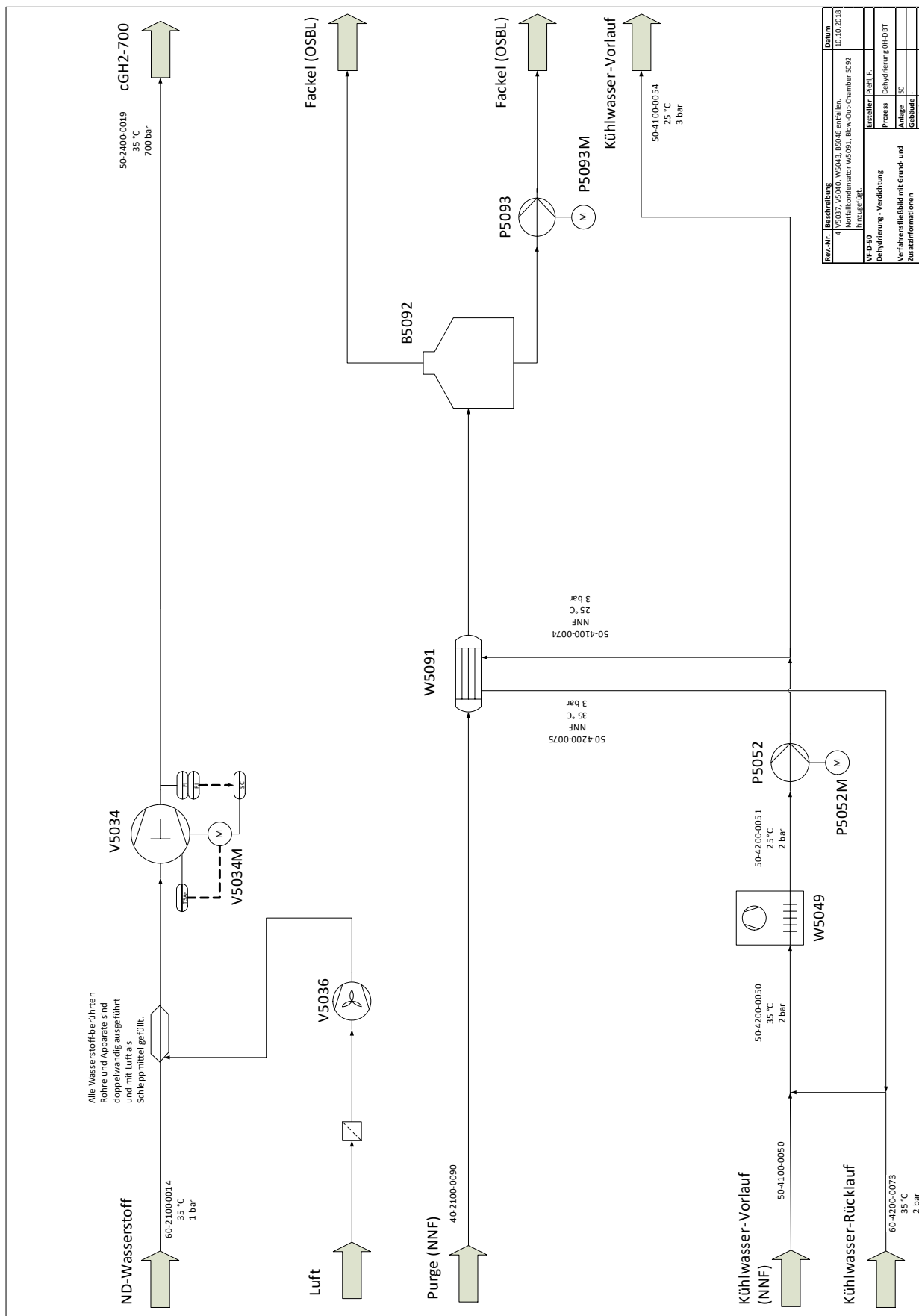
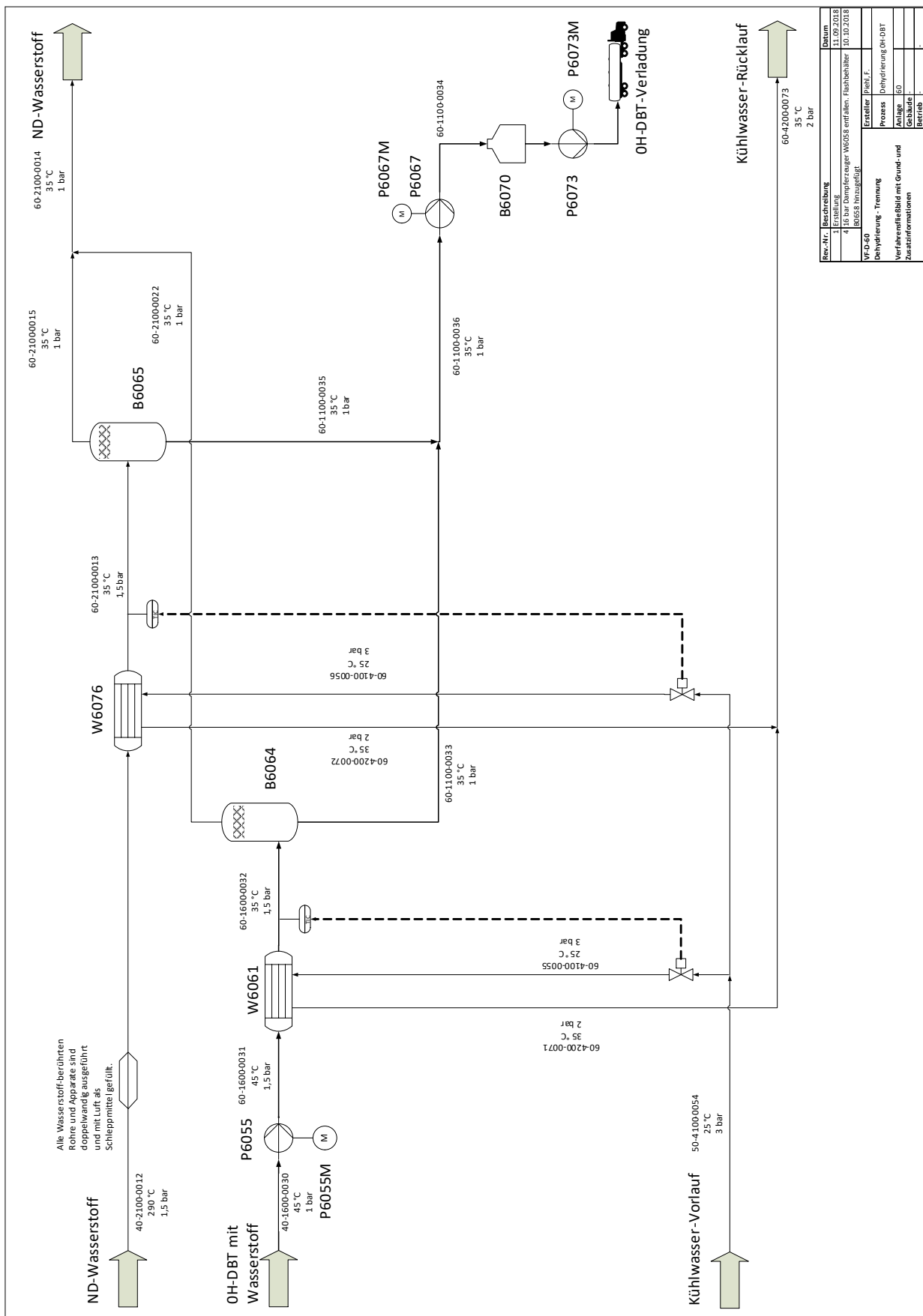


Abb. 5-3: Verfahrensfließbild der Dehydrierung mit Grund- und Zusatzinformationen, Teilanlage 50, Verdichtung.



Rev.-Nr.	Beschreibung	Datum
1	Erstellung	11.09.2018
4	Änderung: Anlagen W6058 entfernt, Flusshinweise	10.10.2018
10	10.05.18 hinzugefügt	
VF-D-40	Dehydrierung - Trennung	Paehl, F.
Prozess	Dehydrierung OH-DBT	
Anlage	60	
Verfahrensfließbild mit Grund- und Zusatzinformationen		
Gebäude		
Betrieb		

Abb. 5-4: Verfahrensfließbild der Dehydrierung mit Grund- und Zusatzinformationen, Teilanlage 60, Trennung.

Der Zyklon am Reaktor-Kopf A4025 scheidet mitgerissene Flüssigkeit ab und führt sie dem begasten Rührkessel-Reaktor C4001 wieder zu. Heißer Niederdruck-Wasserstoff mit 290 °C und 1,5 bar verlässt den Zyklon A4025 dann über seinen Kopfstrom. Dieser Mitteldruck-Wasserstoff ist dann getrocknet und enthält noch kleine Mengen organische Dämpfe.

Ein Regelventil reguliert den Volumenstrom über den Kopf des Zyklons A4025 durch eine Drucküberwachung im begasten Rührkessel-Reaktor C4001. Der Hydrozyklon am Reaktor-Sumpf A4028 scheidet den suspendierten D-Katalysator ab, sodass der Dibenzyltoluen-Katalysator-Slurry mit Wasserstoff in Lösung den Hydrozyklon A4028 über den Sumpfstrom verlässt und dem Reaktor wieder zugeführt wird. Der Kopfstrom wird aufgespalten. Ein Teil wird zur Heizung des Reaktors C4001W rezirkuliert und ein anderer Teil verlässt über ein Regelventil mit Füllstandsregelung des Reaktors den Reaktor. Zur Überwindung der hydrostatischen Druckdifferenz des begasten Rührkessel-Reaktors C4001 wird der rezirkulierte Kopfstrom-Anteil von der Pumpe P4031 ca. 1-2 bar höher gepumpt. Dieser Strom betritt dann rohrseitig die Heizung des Reaktors C4001W. Die Heizung des Reaktors C4001W ist als Rohrbündel-Wärmeübertrager ausgeführt. 350 °C heißer OH-DBT-Wärmeträger aus der erwähnten Package Unit betritt die Heizung des Reaktors C4001W mantelseitig. Es verlässt die Heizung C4001 mit 290 °C. OH-DBT mit Wasserstoff in Lösung verlässt die Heizung des Reaktors C4001W dann und wird wieder dem begasten Rührkessel-Reaktor C4001 zugeführt. Der Volumenstrom des OH-DBT-Wärmeträgers wird über eine Temperaturüberwachung des begasten Rührkessel-Reaktors C4001 und ein Regelventil am mantelseitigen Einlass der Heizung des Reaktors C4001W realisiert.

Der den Reaktor verlassende Kopfstrom-Anteil des integrierten Hydrozyklons A4028 verlässt als OH-DBT mit Wasserstoff in Lösung mit 290 °C und 1 bar den Hydrozyklon A4028. Der Volumenstrom dieses Kopfstroms wird über ein Regelventil geregelt, welches den Füllstand des begasten Rührkessel-Reaktors C4001 steuert. Das OH-DBT mit Wasserstoff in Lösung strömt dann zur Energierückgewinnung rohrseitig in den Vorwärmer W4010 (siehe oben). Danach verlässt es die Teilanlage 40 (Reaktion) mit 45 °C und 1 bar und tritt in die Teilanlage 60 (Trennung) über.

Das gekühlte OH-DBT mit Wasserstoff in Lösung und der heiße Niederdruck-Wasserstoff erreichen die Teilanlage 60 (Trennung). Die Kreispumpe P6055 pumpt das OH-DBT mit Wasserstoff in Lösung auf 1,5 bar. Das OH-DBT mit Wasserstoff in Lösung strömt dann rohrseitig in den Kühler des Produktes W6061. Der Kühlwasser-Vorlauf fließt mit 25 °C und 3 bar mantelseitig im Gegenstrom durch den Kühler des Produktes W6061. Das OH-DBT mit Wasserstoff in Lösung verlässt den Kühler des Produktes W6061 mit 35 °C und 1,5 bar. Der Kühlwasser-Rücklauf verlässt den Kühler des Produktes W6061 mantelseitig mit 35 °C und 2 bar. Der Volumenstrom des Kühlwasser-Vorlaufs wird über eine Temperaturüberwachung der rohrseitigen Auslasstemperatur am Kühler des Produktes W6061 überwacht, die ein Regelventil am mantelseitigen Einlass regelt. Das OH-DBT mit Wasserstoff in Lösung fließt in den Flashbehälter des Produktes B6064 und wird dort auf 1 bar entspannt. Das entgaste OH-DBT verlässt den Flashbehälter des Produktes B6064 über den Sumpfstrom. Kleine Mengen gelöster Wasserstoff verlassen den Behälter über den Kopfstrom.

Heißer Niederdruck-Wasserstoff strömt rohrseitig in den Kühler des Wasserstoffs W6076. Der Kühlwasser-Vorlauf fließt mit 25 °C und 3 bar mantelseitig im Gegenstrom durch den Kühler des Wasserstoffs W6076. Der Niederdruck-Wasserstoff verlässt W6076 mit 35 °C und 47 bar. Der Kühlwasser-Rücklauf verlässt W6076 mit 35 °C und 2 bar. Der Volumenstrom des Kühlwasser-Vorlaufs wird über eine Temperaturüberwachung der rohrseitigen Auslasstemperatur des W6076 überwacht, die ein Regelventil am mantelseitigen Einlass regelt.

Der gekühlte Niederdruck-Wasserstoff strömt in den Flashbehälter des Wasserstoffs B6065 und wird dort auf 1 bar entspannt. Der trockene Niederdruck-Wasserstoff verlässt mit 99,99 mol-% Reinheit den B6065 über den Kopfstrom. Dieser Kopfstrom wird mit dem Kopfstrom des Flashbehälter des Produktes B6064 vermischt. Er verlässt dann die Teilanlage 60 (Trennung) und betritt die Teilanlage 50 (Verdichtung). Die Sumpfströme der Flashbehälter B6064 und B6065 werden vermischt und auf 1 bar entspannt. Sie werden dann von der Kreislumpumpe P6067 in den Tankbehälter B6070 gepumpt. Die Kreislumpumpe P6073 kann den Tankbehälter B6070 entladen und dient zur Verladung. Der Kühlwasser-Rücklauf für die Kühler W6061 und W6076 wird gesammelt und strömt durch den Luftkühler W5049. Dort kühlt es sich wieder auf 25 °C ab. Die Kreislumpumpe P5052 pumpt den Kühlwasser-Rücklauf dann wieder auf 3 bar. Das resultierende Kühlwasser mit 25 °C und 3 bar wird wieder als Kühlwasser-Vorlauf verteilt. Die Kreislumpumpe P5052 ist so ausgelegt, dass sie den Notfallkondensator W5091 und die Anlage im Regelbetrieb betreiben kann. Über einen bestehenden Anschluss für kommunales Brauchwasser können Verluste des Kühlwassers ausgeglichen werden. Wie das Kühlwasser wird auch der OH-DBT-Wärmeträger aus dem Vorwärmer W4016 und der Heizung C4001W gesammelt. Die Kreislumpumpe P4019 pumpt den Wärmeträger wieder 3 auf bar. Der elektrische Wärmeübertrager W4022 erwärmt den OH-DBT-Wärmeträger wieder auf 350 °C. Eine Temperaturmessung am Auslass des Wärmeübertragers W4022 steuert seine elektrische Leistungsaufnahme. Eine Volumenstrom-Messung am selben Auslass steuert die Leistung des Antriebs der Kreislumpumpe P4019M über einen Frequenzumrichter.

Niederdruck-Wasserstoff aus Teilanlage 60 (Trennung) erreicht die Teilanlage 50 (Verdichtung) im Regelbetrieb mit 35 °C und 1 bar. Dieser Niederdruck-Wasserstoff wird dem ionischen Verdichter V5034 zugeführt. Der ionische Verdichter verdichtet den Niederdruck-Wasserstoff auf 700 bar zu cGH₂-700. Das cGH₂-700 kann dann in einem separaten Speicherbehälter gelagert werden. Die Kühlung und der Pufferspeicher des ionischen Verdichters erfolgen über separate, mit dem Verdichter mitgelieferte Einheiten.

Alle mit Wasserstoff oder mit Stoffen, in denen Wasserstoff gelöst oder dispergiert ist, berührten Rohre, Apparate und Maschinen sind als Doppelrohre mit einem Ringspalt ausgeführt. Dies beinhaltet auch die Rohre von Rohrbündel-Wärmeübertragern. Dieser Ringspalt wird vom Gebläse V5036 mit frischer Umgebungsluft versorgt. Durch den Werkstoff diffundierender Wasserstoff kann so im Ringspalt aufgefangen und von der Luft im Ringspalt als Triebmittel gezielt abtransportiert werden. So ist eine lokale Akkumulation von Wasserstoff im Anlagenbereich ausgeschlossen und es besteht eine reduzierte Explosionsgefahr. Aus diesem Grund sind die Kupplungen der Pumpen, Verdichter, Dosierschnecken und Rührer auch als Magnetkupplungen ausgeführt, um eine gasdichte Ausführung zu ermöglichen.

Elektrische Antriebe müssen ebenfalls explosionsgeschützt ausgeführt werden. Explosionszonen sind damit die Teilanlage 40, die Teilanlage 50 und die Teilanlage 60. Eine räumliche Trennung der Maschinen ist durch die Ausführung als Package Unit nicht möglich. Lediglich die Marlotherm SH-Package Unit mit OH-DBT-Wärmeträger und Verdichter V5034 sollten räumlich getrennt vom Rest der Anlage aufgestellt werden.

Die Kreislumppe P4007 ist doppelt so groß wie nötig ausgelegt, um die gleiche Menge kaltes 18H-DBT über den Reaktor-Quench dem begasten Rührkessel-Reaktor C4001 direkt zuzuführen.

5.2.1 Medienliste

Die Medienliste ist über den Hydrierungs- und Dehydrierungsprozess harmonisiert und in Kap. 4.2.1 bzw. Tab. 4-5 dargestellt.

5.2.2 Apparateliste

Die Apparateliste für die Dehydrierung von Perhydro-Dibenzyltoluen in Tab. 5-3 orientiert sich am in Tab. 4-3 und Tab. 5-2 geschilderten Benennungsschema. Die Apparateliste ist als Excel 2013-Datei im Tabellenblatt „Apparateliste – Dehydrierung“ hinterlegt. Die Auslegungsdrücke und -temperaturen sind in dieser Tabelle ebenfalls hinterlegt und hier aus Platzgründen nicht angeführt.

Bezeichnung	Technischer Platz	Verfahrensfließbild	Medium, eingehend (Rohrseite / Mantelseite)	Apparatgestaltung
Reaktor	C4001	VF-D-40	18H-DBT	Begaster Rührwerksbehälter
Antrieb Rührer Reaktor	C4001M	VF-D-40	elektr. Leistung	Scheibenrührer
Heizung Reaktor	C4001W	VF-D-40	18H-DBT/ OH-DBT-Wärmeträger	Rohrbündel-Wärmeübertrager
Dosierschnecke D-Katalysator	A4004	VF-D-40	D-Katalysator	Dosierschnecke
Antrieb Dosierschnecke D-Katalysator	A4004M	VF-D-40	elektr. Leistung	
Pumpe 18H-DBT	P4007	VF-D-40	18H-DBT	Kreiselpumpe
Antrieb Pumpe 18H-DBT	P4007M	VF-D-40	elektr. Leistung	
Vorwärmer 18H-DBT / OH-DBT- mit Wasserstoff	W4010	VF-D-40	18H-DBT/ OH-DBT mit Wasserstoff	Rohrbündel-Wärmeübertrager
Vorwärmer 18H-DBT / OH-DBT-Wärmeträger	W4016	VF-D-40	18H-DBT/ OH-DBT-Wärmeträger	Rohrbündel-Wärmeübertrager
Umwälzpumpe OH-DBT-Wärmeträger	P4019	VF-D-40	OH-DBT-Wärmeträger	Kreiselpumpe
Antrieb Umwälzpumpe OH-DBT-Wärmeträger	P4019M	VF-D-40	elektr. Leistung	
Wärmeübertrager elektrisch OH-DBT-Wärmeträger	W4022	VF-D-40	OH-DBT-Wärmeträger/ Elektrizität	elektrisch betriebener Wärmeübertrager (Doppelrohr)
Zyklon Reaktor-Kopf	A4025	VF-D-40	ND-Wasserstoff	Gaszyklon
Hydrozyklon Reaktor-Sumpf	A4028	VF-D-40	OH-DBT-Slurry	Hydrozyklon
Umwälzpumpe Reaktor	P4031	VF-D-40	OH-DBT-Slurry	Kreiselpumpe

Bezeichnung	Techni- scher Platz	Verfah- rens- fließbild	Medium, einge- hend (Rohrseite / Mantelseite)	Apparategattung
Antrieb Umwälzpumpe Reaktor-Sumpf	P4031M	VF-D-40	elektr. Leistung	
Ionischer Verdichter 700 bar (inkl. Pufferspeicher, Kühleinheit)	V5034	VF-D-50	cGH2 700 bar	Ionischer Verdichter (mehrstufiger Kolbenverdichter mit spezieller Dichtungsflüssig- keit)
Antrieb Ionischer Verdichter 700 bar	V5034M	VF-D-50	elektr. Leistung	
Luftkühler Kühlwasser	W5049	VF-D-50	Kühlwasser/ Umge- bungsluft	Luftkühler
Umwälzpumpe Kühlwasser	P5052	VF-D-50	Kühlwasser	Kreiselpumpe
Antrieb Umwälzpumpe Kühlwasser	P5052M	VF-D-50	elektr. Leistung	
Gebläse	V5036	VF-H-50	Luft	Gebläse
Notfallkondensator	W5091		OH-DBT mit Was- serstoff	Rohrbündel-Wär- meübertrager
Blow-Out-Chamber	B5092		OH-DBT mit Was- serstoff	Behälter
Vorlaufpumpe Fackel (OSBL)	P5093		OH-DBT mit Was- serstoff	Kreiselpumpe
Antrieb Vorlaufpumpe Fackel (OSBL)	P5093M		elektr. Leistung	
Pumpe OH-DBT mit Wasserstoff	P6055	VF-D-60	OH-DBT mit Was- serstoff	Hubkolbenpumpe
Antrieb Pumpe OH-DBT mit Wasserstoff	P6055M	VF-D-60	elektr. Leistung	
Kühler Produkt	W6061	VF-D-60	OH-DBT mit Was- serstoff/ Kühlwas- ser	Rohrbündel-Wär- meübertrager
Flashbehälter Produkt	B6064	VF-D-60	OH-DBT mit Was- serstoff	Entspannungs- Destillations-Be- hälter
Kühler ND-Wasserstoff	W6076	VF-D-60	ND-Wasserstoff/ Kühlwasser	Rohrbündel-Wär- meübertrager
Flashbehälter ND-Wasserstoff	B6065	VF-D-60	ND-Wasserstoff	Entspannungs- Destillations-Be- hälter
Pumpe Flashbehälter-Sumpf	P6067	VF-D-60	OH-DBT	Kreiselpumpe
Antrieb Pumpe Flashbehälter-Sumpf	P6067M	VF-D-60	elektr. Leistung	
Tank OH-DBT	B6070	VF-D-60	OH-DBT	
Pumpe Verladung OH- DBT	P6073	VF-D-60	OH-DBT	
Antrieb Pumpe Verladung OH- DBT	P6073M	VF-D-60	elektr. Leistung	

Tab. 5-3: Apparateliste für die Dehydrierung von Perhydro-Dibenzyltoluen.

5.2.3 Stoffwerte

Die Berechnung der Stoffwerte der Dehydrierung ist identisch zur Hydrierung (vgl. Kap. 4.2.3).

5.3 Concept Hazard Analysis – Initial Review (CHAIR)

Die Ergebnisse des CHAIRs für die Dehydrierung sind bereits in die Prozessbeschreibung und die Fließbilder eingeflossen. Zur vollständigen Dokumentation dieser Maßnahmen sind die diskutierten Stichworte und die beschlossenen (und umgesetzten) Handlungsempfehlungen in Tab. 5-4 aufgeführt.

Stichwort	Diskussion	Handlungsempfehlung
Brennbare Substanzen	Marlotherm SH hat eine Neigung zur Selbstentzündung, insb. wenn es faseriges Trägermaterial bei Leckagen durchsaugt.	Marlotherm SH besitzt einen Flammpunkt von 212 °C laut MSDS. Diese Temperatur wird im elektrischen Vorwärmer W4016, im Reaktor C4001, im Produktkühler W6058 sowie im OH-DBT-Wärmeträger-Kreislauf im elektrischen Vorwärmer W4022 und auf allen Rohrleitungen dazwischen überschritten. Insbesondere W4016 und W4022 sind aufgrund hoher Wärmestromdichten elektrischer Wärmeübertrager stark gefährdet. Eine besondere Herausforderung ist hierbei, wenn Wasserstoff in OH-DBT gelöst ist. Dann besteht bei der Entzündung OH-DBT akute Explosionsgefahr.
Reaktion – Edukte – Verlust der Einspeisung	Die adiabate Temperaturerhöhung beträgt 536 K. Das Reaktionsgleichgewicht kehrt sich erst bei 236 °C um.	Ohne Energiezufuhr kann die Dehydrierung nicht die Bindungen auflösen. Bei Ausfall der Edukt-Zufuhr als konvektive Energiezufuhr in den Reaktor passiert daher nichts. Ein Umschlag in die Hydrierung ist durch den deutlich geringeren Reaktionsdruck unwahrscheinlich.
Betriebsmittel – allgemein - Verlust der Einspeisung von Elektrizität		Fehlendes Edukt durch einen Ausfall der Pumpe P4007 bremst bei Ausfall die Reaktion. Ein Ausfall des Rührerantriebs C4001M führt ebenfalls zur Bremsung der Reaktion. Eine Akkumulation von dem Katalysator am Reaktor-Sumpf kann erfolgen. Ein Pendeln der Reaktion zwischen Hydrierung und Dehydrierung ist möglich, aber durch eine ausreichend große Temperaturzwischen zwischen der Umschlagtemperatur von 236°C und der Betriebstemperatur von 290°C vermutlich kompensierbar. Zur Vermeidung der Absetzung des Katalysators ohne die Umwälzpumpe kann die Zuleitung des Eduktes am Boden erfolgen. Ein Ausfall des elektrischen Wärmeübertragers W4022 bremst die Reaktion ebenfalls, da die Energiezufuhr in die Anlage stark reduziert ist.
Betriebsmittel – allgemein - Verlust		Bei einem Ausfall des Kühlwassers kann 290 °C heißes Medium in die Flashbehälter B6064 und B6065 dringen. Die Behälter müssen folglich auf

Stichwort	Diskussion	Handlungsempfehlung
der Einspeisung von Kühlwasser		denselben Auslegungsbedingungen ausgelegt sein wie der Reaktor C4001.
Chemische Explosion	Die Verwendung von unlegierten Stählen begünstigt die Ökonomie beider Anlagen-Varianten. Wasserstoff wird jedoch ausdiffundieren.	Die Rohrleitungen werden mit einem Doppelmantel ausgeführt. Der Doppelmantel enthält Luft, welche mit einem Gebläse bereitgestellt wird. Dies betrifft auch die Rohre, bei denen OH-DBT-Wärmeträger die Reaktionsmischung erwärmt. So wird ein Übertritt von Wasserstoff in das Wärmeträger-Medium verhindert und die gesonderte Package Unit muss nicht als Explosionszone behandelt werden. Austretender Wasserstoff und andere Austritte können so leichter überwacht werden. Daher müssen alle Maschinen und Apparate, die mit Wasserstoff in dispergierter oder reiner Phase in Kontakt kommen, als Magnetkupplungen ausgeführt werden. Die Anlage und ihr Container müssen gut belüftet sein. Wasserstoff bildet mit Luft explosionsfähige Gemische zwischen 4 und 77 vol-% und benötigt lediglich eine Zündenergie von 0,02 mJ. Mit einer Zündtemperatur von 560 °C ist Wasserstoff jedoch ein Temperaturklasse T1-Stoff, sodass Oberflächentemperaturen bis 450 °C vorhanden sein dürfen. Zu den gegebenen Betriebstemperaturen muss daher keine Temperaturbegrenzung von Oberflächen stattfinden. Eine ausreichender Erdung sowie kathodischer Korrosionsschutz muss für alle elektrischen Komponenten vorgesehen werden.
Reaktor – Überdruck	Bei einer Blockade des Reaktor-Kopfs kann der Druck im Reaktor ungewollt steigen. Mit steigendem Druck verschiebt sich jedoch das Gleichgewicht zur Hydrierung.	Eine Druckregelung am Kopf des Reaktors hält den Druck im Reaktor C4001 konstant. Beim Auslösen des Sicherheitsventils bei zu hohem Überdruck oder beim Auslösen der Berstscheibe bei noch höherem Überdruck wird der Reaktorinhalt über die Purge-Leitung entleert. Der Notfallkondensator W5091 kühlt den Reaktorinhalt auf 35 °C. Die Blow-Out-Chamber B5092 fängt den kalten Reaktorinhalt auf. Über den Kopf der Blow-Out-Chamber B5092 kann Gas zu einer Fackel außerhalb der Anlagengrenzen geleitet werden. Die Pumpe P5093 kann die Flüssigphase zu einer Fackel außerhalb der Anlagengrenze pumpen. Der Auslegungsdruck des Reaktors ist auf einen Nenndruck von 10 bar angesetzt.

Stichwort	Diskussion	Handlungsempfehlung
Produktqualität	Der freiwerdende Wasserstoff muss ausreichend entfeuchtet sein, um Spezifikationen für Protonenaustauschmembranen zu entsprechen.	Erwartbare Kontaminanten im Prozess sind vor allem schwere organische Moleküle aus der Reaktionsmischung: OH-DBT, 18H-DBT. Mögliche Kontaminanten sind beispielsweise Zersetzungsprodukte, die im Laufe der Erprobung der Anlage erscheinen. Da die Verdichtung des Wasserstoffs in ionischen Verdichtern erfolgt, ist mit einer Kontamination des Wasserstoffs durch Schmier- und Dichtungsöle im Verdichter nicht zu rechnen. Der Stand der Technik zur Aufbereitung von Prozessgas in der petrochemischen Industrie sind beispielsweise Druckwechseladsorptions-Module, die organische Moleküle mit hoher Selektivität abtrennen, wie z. B. Aktivkohle. Aus der thermodynamischen Simulation in ChemCAD ist ersichtlich, dass die Reinheit des Wasserstoffs jedoch zunächst ausreichend ist.

Tab. 5-4: Ergebnisse des CHAIRs für die Dehydrierung.

Ein bedeutendes, ungelöstes Problem ist der Austritt von 290 °C heißem OH-DBT mit Wasserstoff in Lösung auf der kurzen Strecke zwischen Reaktor C4001 und dem Vorwärmer W4010. Hier besteht bei einer Entzündung des OH-DBT akute Explosionsgefahr. Eine denkbare Gegenmaßnahme ist beispielsweise ein Containment mit Inertgas. Allerdings ist dies in einer Containereinheit / Package Unit schwer umzusetzen.

5.4 ChemCAD-Simulation

Die Simulation ist im Anhang als ChemCAD7-Datei hinterlegt. Der gedankliche Ablauf für die Auslegung und das Lösungsverfahren sind in Kap. 4.4 dargestellt. Heatexchanger (HTXR)-Module besitzen die Möglichkeit, Betriebsmittel-Ströme selbstständig zu berechnen. Da dies nur für Eingangsströme (*Feeds*) möglich ist, wird wieder intensiv Gebrauch von Stream Reference (SREF)-Modulen gemacht.

Die Apparate zur Aufbereitung dieser Kreislaufmedien sind wieder räumlich getrennt in der Simulation dargestellt. Ein bedeutender Unterschied zur Abbildung im Hydrierungsprozess stellt der ionische Verdichter V5034 dar. In ChemCAD ist dieser ionische Verdichter als 6-stufiger Hubkolbenverdichter mit dem Verdichtungsverhältnis der Hydrierung von 2,98 dargestellt. Die Berechnung kann nach (Gl. 5-2) erfolgen. Allerdings ist dann die Auslasstemperatur deutlich über 170 °C, sodass ein geringfügig reduziertes Verdichtungsverhältnis von 2,98 gewählt wurde. (CHEMCAD 2016)

$$\text{Verdichtungsverhältnis} = \frac{p_2}{p_1} = \frac{52 \text{ bar}}{17 \text{ bar}} = 3,06 \quad (\text{Gl. 5-2})$$

Die Linde AG bietet auch ionische Verdichter als 6-stufige Bauweise an, sodass dies als zulässige Annahme betrachtet wird. (Linde AG o. J.)

5.5 Bilanzen und Betriebskennzahlen

Die vollständige ChemCAD-Bilanz als formatierte und SI-konforme Darstellung ist in einer Excel 2013-Datei im Tabellenblatt „CHEMCAD_ALL_STREAMS“ hinterlegt. Im Folgenden werden hier lediglich die Materialbilanzen und spezifischen Verbräuche für Produkte, Rohstoffe und Betriebsmitteln an den Anlagengrenzen dargestellt. Der spezifische Verbrauch von thermischer und elektrischer Energie wird lediglich auf Elektrizität bezogen.

Die Materialbilanz der Produkte der Gesamtanlage für die Dehydrierung bei einem Umsatz von 100% ist in Tab. 5-5 gegeben (vgl. Kap. 5.6.1). Das Produkt ist OH-DBT als Reinstoff.

Produkte	\dot{m}_p	
	/ kg/h	/ t/h
OH-DBT	1.108,0	1,108
cGH2-700	33,2	0,033

Tab. 5-5: Materialbilanz der Produkte der Gesamtanlage für die Dehydrierung.

Die Materialbilanz der Rohstoffe der Gesamtanlage für die Dehydrierung ist in Tab. 5-6 gegeben.

Rohstoffe	\dot{m}_R
	/ kg/h
OH-DBT	532
18H-DBT	609

Tab. 5-6: Materialbilanz der Rohstoffe der Gesamtanlage für die Dehydrierung.

Die Materialbilanz der Betriebsstoffe der Gesamtanlage für die Dehydrierung sowie die spezifischen Energieverbräuche bezogen auf die Produkte sind in Tab. 5-7 gegeben. Alle Betriebsmittel werden in der Anlage im Kreis gefahren und in-situ wieder auf ihre Eingangsbedingungen hergestellt.

Betriebsmittel	spezifischer Energie- einsatz pro Tonne Produkt 0H-DBT	spezifischer Ener- gieeinsatz pro Tonne cGH2-700
	/ GJ/t _{0H-DBT}	/ GJ/t _{H2}
0H-DBT-Wärmeträger (Anfahrbetrieb)	1,9	63,9
0H-DBT-Wärmeträger (Regelbetrieb)	1,7	56,5
Kühlwasser-Vorlauf (ohne Notfallkonden- sator W5091)	0,1	4,2

Tab. 5-7: Materialbilanz und spezifische Verbräuche bezogen auf die Produkte der Gesamtanlage für die Dehydrierung.

Der elektrische Energiebedarf aller Apparate und Maschinen der Gesamtanlage für die Dehydrierung ist in Tab. 5-8 gegeben. Die Antriebe A4004M und P4031M sind nicht ausgelegt worden (vgl. Kap.5.6).

Elektrische Leistung	P_{el}
	/ kW
C4001M	1,3
P4007M	1,2
P4019M	4,1
W4022 (Regelbetrieb)	521,1
V5034M	115,0
W5049	1,9
P5052M	2,1
P6055M	0,1
P6067M	0,2
P6073M	0,1
Σ (Regelbetrieb)	647,1

W4022 (Anfahrbetrieb)	589,6
P5093M (Notfallkondensator)	0,1

Tab. 5-8: Elektrischer Energiebedarf aller Apparate und Maschinen der Gesamtanlage für die Dehydrierung.

Der thermische Energiebedarf aller Apparate und Maschinen der Gesamtanlage für die Dehydrierung ist in Tab. 5-9 gegeben. Dieser ist auf die Rohrseite bezogen, wenn es sich nicht anders angegeben ist.

Thermische Leistung	\dot{Q}_{th}
	/ kW
C4001W	-392,0
W4010 (Rohrseite)	140,8
W4010 (Mantelseite)	-140,8
W4016 (Regelbetrieb)	-23,0
W4022	560,1
V5034	105,0
W5049	218,8
W6061	4,9
W6076	34,1
Σ (Regelbetrieb)	507,9

W4016 (Anfahrbetrieb)	-170,5
W5091 (Notfallkondensator)	180,0

Tab. 5-9: Thermischer Energiebedarf aller Apparate und Maschinen der Gesamtanlage für die Dehydrierung.

Die sich daraus berechneten spezifischen Betriebskennzahlen sind in Tab. 5-10 aufgeführt. Der spezifische thermische Energiebedarf ist hierbei ausschließlich auf den elektrischen Energiebedarf des elektrischen Wärmeübertragers W4022 bezogen. Erwartungsgemäß benötigt die Dehydrierung durch höhere Temperaturniveaus und eine endotherme Reaktion deutlich mehr Energie als die Hydrierung. So ist dieser kein Nettoenergieerzeuger mehr, sondern ein Nettoverbraucher.

Betriebskennzahlen	Einheit	Wert
18H-DBT pro Tonne Produkt OH-DBT	/ $\text{kg}_{18\text{H-DBT}}/\text{t}_{\text{OH-DBT}}$	550
18H-DBT pro Tonne Produkt cGH2-700	/ $\text{kg}_{18\text{H-DBT}}/\text{t}_{\text{H}_2}$	18.340
elektr. Energiebedarf pro Tonne Produkt OH-DBT	/ $\text{kWh}_{\text{el}}/\text{t}_{\text{OH-DBT}}$	584
elektr. Energiebedarf pro Tonne Produkt cGH2-700	/ $\text{kWh}_{\text{el}}/\text{t}_{\text{H}_2}$	19.490
thermischer Energiebedarf aus Elektrizität pro Tonne Produkt OH-DBT	/ $\text{GJ}_{\text{th}}/\text{t}_{\text{OH-DBT}}$	1,8
thermischer Energiebedarf aus Elektrizität pro Tonne Produkt cGH2-700	/ $\text{GJ}_{\text{th}}/\text{t}_{\text{H}_2}$	60,7

Tab. 5-10: Spezifische Betriebskennzahlen für die Gesamtanlage der Hydrierung.

5.6 Apparate und Maschinen

Die Auslegungsdateien sind als Excel 2013-Dateien anhand ihrer Nummerierungen hinterlegt. Die Auslegung der verschiedenen Apparate wird im Folgenden dargestellt.

5.6.1 Reaktor C4001

Die Bilanzierung für den Reaktor C4001 wurde bereits in Tab. 5-1 umrissen. Wie bei der Hydrierung existieren für die Dehydrierung keine veröffentlichten Makrokinetiken. Für einen kinetischen Ausdruck muss folglich auch für den Reaktor C4001 die Berechnung einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstante anhand eines Modell-Stoffsystems erfolgen. Eine Flüssigphasen-Dehydrierung über Platin auf einem Aktivkohle-Träger hat für das System Naphthalin / Decalin eine Arbeitsgruppe um Hodoshima betrachtet. Sie haben für eine Verweilzeit von 2,5 h bei 280 °C und 1 bar Druck einen Umsatz von 93% ermittelt. Als monomolekulare Reaktion (vgl. Gl. 5-1) kann der Ansatz der Materialbilanz für den begasten Rührkessel-Reaktor C4001 als Reaktion 1. Ordnung betrachtet werden. (Hodoshima et al. 2003) Damit ergibt sich die Materialbilanz analog zu (Gl. 4-15) in (Gl. 5-3).

$$0 = c_{18H-DBT,ein} - c_{18H-DBT,aus} - k \cdot \tau_L \cdot c_{18H-DBT,ein} \quad (Gl. 5-3)$$

Unter der Annahme, dass bei einer Temperatur von 290 °C der Umsatz ca. 100% beträgt, lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k nach (Gl. 5-4) berechnen. Diese Annahme ist akzeptabel, da die Arbeitsgruppe um Brückner für die Dehydrierung von 18H-DBT mit deutlich geringeren Katalysator-Dosierungen von 1 statt 5 gew-% Platin auf Aktivkohle eine höhere Selektivität ermittelt haben. Die Arbeitsgruppe dosierte im Molverhältnis von 667 mol 18H-DBT zu mol Platin. Der Gewichtsanteil der aktiven Spezies Platin am Träger Aktivkohle betrug 5%. (Brückner et al. 2014) Die resultierende Katalysatormasse ist 28,1 kg Katalysator, wovon 1,3 kg auf Platin entfallen.

$$\begin{aligned} 0 &= c_{18H-DBT,ein} - c_{18H-DBT,aus} - k \cdot \tau_L \cdot c_{18H-DBT,ein} \\ \Leftrightarrow c_{18H-DBT,ein} - c_{18H-DBT,aus} &= k \cdot \tau_L \cdot c_{18H-DBT,ein} \\ \Leftrightarrow \frac{c_{18H-DBT,ein} - c_{18H-DBT,aus}}{c_{18H-DBT,ein}} &= k \cdot \tau_L \quad (Gl. 5-4) \\ \Leftrightarrow X &= k \cdot \tau_L \Leftrightarrow k = \frac{X}{\tau_L} \end{aligned}$$

Unter diesen Bedingungen beträgt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k $1,11 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Damit lässt sich die Materialbilanz des Reaktors lösen. Der Molenstrom 0H-DBT $\dot{n}_{0H-DBT,aus}$, der den Reaktor über den Sumpf verlässt, beträgt dann 4.069 mol/h. Der freigesetzte Molenstrom Wasserstoff $\dot{n}_{H_2,aus}$ beträgt 16.489 mol/h. Die Energiebilanz kann dann mittels (Gl. 4-16) und (Gl. 4-17) berechnet werden. Die adiabate Temperaturänderung ΔT_{ad} beträgt -453 K. Der einzukoppelnde Wärmestrom $\dot{Q}_{WÜ}$ beträgt 392 kW.

Unter der Berücksichtigung der maximalen Höhe von ISO-Containern muss das H/D-Verhältnis des Reaktors angepasst werden. Mithilfe eines überschlägig gewählten Füllgrads H_0 von 80% berechnet sich das Reaktorvolumen V_R nach (Gl. 4-18). So ergibt V_R ein Volumen von ca. 4,5 m³. Die Geometrie des Reaktors berechnet sich dann für ein H/D-Verhältnis von 1 nach (Gl. 5-5).

$$\begin{aligned} V_R &= \frac{D_R^2 \pi}{4} H_R; \frac{H_R}{D_R} = 1 \\ \Leftrightarrow V_R &= \frac{D_R^2 \pi}{4} D_R \Leftrightarrow V_R = \frac{D_R^3 \pi}{4} \Leftrightarrow D_R = \sqrt[3]{4 \frac{V_R}{\pi}} \quad (Gl. 5-5) \end{aligned}$$

Damit ergibt sich der Reaktor-Durchmesser D_R zu ca. 1,8 m und die Reaktor-Höhe H_R zu ca. 1,8 m. Um eine Überflutung des Reaktors durch das größere Volumen Wasserstoff infolge des geringeren Betriebsdruckes zu verhindern, müssen der Gasrückhalt ε_G und der Füllgrad mit Gasrückhalt H_1 nach (Gl. 4-20) und (Gl. 4-21) berechnet werden. So ergibt sich der neue Füllgrad mit Gasrückhalt H_1 zu 92%.

Berechnet man den Rührer als Rohrrührer wie für die Hydrierung, ergibt sich bei der Randbedingung $Q_G \ll Q_{G,max}$ ein spezifischer Leistungseintrag von über 4.000 W/m³. Dies ist nicht akzeptabel. Daher muss, wie in Kap. 4.6.1 diskutiert, ein Rührer gewählt werden, der pro Energieeinheit in der Lage ist, mehr Gas aus der Flüssigkeit abzutransportieren. Dies ist für einen Scheibenrührer der Fall. Für einen 6-schaufeligen Scheibenrührer gibt Zlokarnik die Geometrie-Kennzahlen in Tab. 5-11 an. (Zlokarnik 1999)

Geometrieverhältnisse	Formelzeichen	Wert
Bodenabstand / Rührerdurchmesser	h_R/d_R	1
Empfohlene Reaktorhöhe / Reaktordurchmesser	H_R/D_R	1
Reaktordurchmesser / Rührerdurchmesser	D_R/d_R	3,33
Begasungsbeginn	$Fr d_R/H'$	0,156

Tab. 5-11: Geometrie-Kennzahlen für 6-schaufelige Scheibenrührer nach Zlokarnik 1999.

Damit lässt sich die Berechnung des Rührers nach den Gleichungen (Gl. 4-22) bis (Gl. 4-27) durchführen. Die maximale Gasbelastung für einen Scheibenrührer ist in (Gl. 5-6) gegeben.

$$Q_{G,max} = 0,19 Fr^{3/4} \quad (Gl. 5-6)$$

Die Reynolds-Zahl des Rührers Re ist in (Gl. 4-29) und die Newton-Zahl Ne ist in (Gl. 4-31) gegeben. Die Leistungscharakteristik eines Scheibenrührers ist in (Gl. 5-7) gegeben. (Zlokarnik 1999)

$$Ne = 1,5 + (0,5 Q^{0,075} + 1600 Q^{2,6})^{-1} \quad (Gl. 5-7)$$

Mit dem in Kap. 4.6.1 geschilderten Iterationsverfahren, ergibt sich eine Drehzahl von 168 min⁻¹. Die daraus resultierenden Betriebsdaten des begasten Rührkessel-Reaktors C4001 sind in Tab. 5-12 gegeben.

Parameter	Formelzeichen	Einheit	Wert
Durchmesser	D_R	m	1,8
Höhe	H_R	m	1,8
-	H_R/D_R	-	1
Volumen	V_R	m ³	4,5
Umsatz	X	-	100%
Verweilzeit Flüssigkeit	τ_L	min	150
Verweilzeit Gas	τ_G	min	0,5
Füllgrad mit Gas Holdup	H_1	-	92%
Adiabate Temperaturerhöhung	ΔT_{ad}	K	-453
Reaktionswärme	\dot{Q}_R	kW	392,0
Spezifischer Rührer-Leistungseintrag	-	kW/m ³	0,35
Rührerleistung	P_{el}	kW	1,3
Newton-Zahl	Ne	-	1,51
Froude-Zahl (Rührer)	Fr	-	0,43
Reynolds-Zahl (Rührer)	Re	/ -	$8,79 \cdot 10^5$

Tab. 5-12: Wesentliche Betriebsdaten des begasteten Rührkessel-Reaktors C4001.

5.6.2 Wärmeübertrager

Wesentliche Leistungsdaten der Wärmeübertrager für die Hydrierung sind in Tab. 5-13 gegeben.

TP	Medium, eingehend (Rohrseite / Mantel- seite)	Bauweise	$\dot{Q}_{WÜ}$	$k_{WÜ}$	Fläche
			/ kW	/ W/m ² /K	/ m ²
C4001W	18H-DBT / OH-DBT- Wärmeträger	Rohrbündel- Wärmeübertrager	392,0	300	47
W4010	18H-DBT / OH-DBT mit Wasserstoff	Rohrbündel- Wärmeübertrager	140,8	300	16
W4016	18H-DBT / OH-DBT-Wärmeträger	Rohrbündel- Wärmeübertrager	170,5	300	4
W4022	OH-DBT-Wärmeträger / Elektrizität	elektrisch betriebe- ner Wärmeübertra- ger (Doppelrohr)	560,1		28
W5049	Kühlwasser / Umgebungsluft	Luftkühler	218,8		
W5091	OH-DBT mit Wasser- stoff	Rohrbündel- Wärmeübertrager	180,0	200	12
W6061	OH-DBT mit Wasser- stoff / Kühlwasser	Rohrbündel- Wärmeübertrager	4,9	275	2
W6076	ND-Wasserstoff / Kühl- wasser	Rohrbündel- Wärmeübertrager	34,1	50	9

Tab. 5-13: Wesentliche Leistungsdaten der Wärmeübertrager für die Dehydrierung.

Das Berechnungsverfahren der Wärmeübertrager erfolgte dabei für C4001W, W4010, W4016, W5091, W6061 und W6076 wurde in Kap. 4.6.2 geschildert. Heuristische Regeln für den elektrischen Wärmeübertrager W4022 sind nicht bekannt. Einschlägige Herstellerangaben wurden hierzu untersucht. Sogenannte elektrische Rohrheizungen (*Tubular heaters*) der Fa. Heatrex geben für eine Auslasstemperatur zwischen 315 °C (600 °F) und 400 °C (750 °F) Wärmestromdichten in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit an.

So liegt dieser Bereich für 1,5 m/s (300 ft/min) bei 20 kW/m² (13 Watt pro Quadrat-Zoll) und für 10 m/s (2.000 ft/min) bei 70 kW/m². (Heatrex LLC o. J.) Da eine Strömungsgeschwindigkeit auf der Rohrseite von 1,5 m/s eine gute Annahme für eine Flüssigkeit wie OH-DBT ist, wird die Wärmestromdichte von W4022 mit 20 kW/m² angenommen.

Die Energiebilanz des Luftkühlers W5049 wurde in ChemCAD gelöst. Luftkühler benötigen pro MW Wärmestrom eine elektrische Leistung von 5 – 12 kW. (Rieckmann 2014) Für eine mittlere spezifische elektrische Leistung von 8,5 kW_{el}/MW_{th} ergibt sich damit die Antriebsleistung P_{el} des Luftkühlers zu 1,9 kW.

5.6.3 Pumpen, Verdichter und Förderorgane

Die thermodynamische Beschreibung des Verdichters wurde in Kap. 5.4 gegeben. Die Verdichtung erfolgt in 6 Stufen und solche ionischen Verdichter sind auch in 6-stufiger Bauweise bis 700 bar verfügbar. Ionische Verdichter sind eine besondere Bauform mit mindestens zwei Dichtungsmedien: einer normalen Schmier- und Dichtflüssigkeit in einem geschlossenen Kreislauf und einer ionischen Flüssigkeit in einem weiteren geschlossenen Kreislauf. Wasserstoff besitzt für diese ionische Flüssigkeit eine sehr geringe Löslichkeit, sodass kein Austritt möglich ist, und die Kühlung der Dichtungsmedien geschlossen erfolgen kann.

Die notwendige thermische und elektrische Leistung ergibt sich aus der Summe der Leistungsdaten der verwendeten Compressor (COMP)- und Heatexchanger (HTXR)-Module. Die Betriebsdaten sind in Tab. 5-14 gegeben. Die thermische Leistung, die vom Verdichter V5034 ausgekoppelt werden muss, beträgt 114 kW.

TP	Medium, eingehend	Apparategattung	$F_{G, ein}$	Δp	p_{aus}	P_{el}	η_{eff}
			/ m ³ /h	/ bar	/ bar	/ kW	
V5034	cGH2-700	Ionischer Verdichter	422	699	700		0,82
V5034M	elektr. Leistung					115	

Tab. 5-14: Leistungsdaten des Hubkolbenverdichters V5034 und seines Antriebes V5034M.

Ähnlich wie Wärmeübertrager und der Verdichter erfolgte auch keine rigorose Auslegung der geplanten Pumpen. Die Auslegung erfolgte überschlägig in ChemCAD. ChemCAD enthält außerdem Druckkorrekturen sowie verschiedene Ausführungen für die Kostenschätzung der Pumpen. Der Wirkungsgrad wurde mit 0,5 für Kreislaspumpen mit kleinen Volumenströmen und 0,75 für Hubkolbenpumpen angenommen (vgl. Kap. 4.6.3). Die Leistungsdaten der Pumpen sind in Tab. 5-15 gegeben. Die Pumpen P6067 und P6073 sind für die Verladung vorgesehen. Für sie sind lediglich überschlägige Betriebsdaten angegeben worden. Andererseits haben selbst kleinste Chemie-Normpumpen mit einem Preis von 3.000 – 4.000 € bereits größere Förderhöhen und –leistungen als es diese Pumpen benötigen.

TP	Medium, eingehend	Apparategat- tung	$F_{L, \text{ein}}$	Δp	p_{aus}	Δh	P_{el}	η_{eff}
			/ m ³ /h	/ bar	/ bar	/ m	/ kW	
P4007	18H-DBT	Kreiselpumpe	2,3	9	10	93,8		0,5
P4007M	elektr. Leis- tung						1,2	
P4019	OH-DBT- Wärmeträ- ger	Kreiselpumpe	24,3	3	5	36,2		0,5
P4019M	elektr. Leis- tung						4,1	
P4031	OH-DBT- Slurry	Kreiselpumpe						
P4031M	elektr. Leis- tung							
P5052	Kühlwasser	Kreiselpumpe	18,9	1	3	20,5		0,5
P5052M	elektr. Leis- tung						2,1	
P5093	OH-DBT mit Wasser- stoff	Kreiselpumpe	1,1	4	5	39,5		0,5
P5093M	elektr. Leis- tung						0,2	
P6055	OH-DBT mit Wasser- stoff	Hubkolben- pumpe	1,1	4	5	39,8		0,75
P6055M	elektr. Leis- tung						0,2	
P6067	OH-DBT	Kreiselpumpe	1,1	4	5	39,5		0,5
P6067M	elektr. Leis- tung						0,1	
P6073	OH-DBT	Kreiselpumpe	1,1	4	5	39,5		0,5
P6073M	elektr. Leis- tung						0,1	

Tab. 5-15: Leistungsdaten der Pumpen und dazugehöriger Antriebe für die Dehydrierung.

Eine Auslegung der Pumpe P4031 im Reaktor-Sumpf ist nicht erfolgt, da der Kopfstrom des Hydrozyklons unbekannt ist und nur die Energiebilanz gelöst wurde. Eine Auslegung der Dosierschnecke für den Katalysator A4004 ist nicht erfolgt, da dies stark von den mechanischen Eigenschaften des Katalysator-Trägers abhängt.

5.6.4 Zyklon A4025

Die Berechnung des Zyklons A4025 erfolgt nach (Gl. 4-36) bis (Gl. 4-52). Für das System Paratherm NH-Luft fanden Lau et al. bei einer Gasleerohrgeschwindigkeit von 0,2 m/s (20 cm/s) und einem Druck von 4 bar eine *entrainment rate* E_0 von $3 \cdot 10^4$ m/s ($3 \cdot 10^6$ cm/s). Dies ist für einen Einlaufdurchmesser von 1 m ungefähr gegeben, da der Gasvolumenstrom am Reaktor ca. 515 m³/h beträgt. Damit beträgt der Tropfendurchmesser d_T ca. 6 mm. Die Trennkorngröße x_t beträgt 20 µm. Wesentliche Daten des Zyklons sind in Tab. 5-16 gegeben.

Parameter	Formelzeichen	Einheit	Wert
Gewählter Einlaufdurchmesser	d_e	m	1,0
Tauchrohrgeschwindigkeit	u_i	m/s	1,7
Druckverlust	Δp_v	mbar	12
Zyklon-Durchmesser	d_a	m	0,7
Tauchrohrdurchmesser	d_i	m	0,3
Tauchrohrabstand zum Boden	h_i	m	1,5
Zyklonhöhe	h	m	2,0

Tab. 5-16: Wesentliche Daten des Zyklons A4025.

Für beliebige Tropfendurchmesser zwischen 0 und 100 μm ist die Trennkurve des Zyklons A4025 in Abb. 5-5 abgebildet. Aus ihr folgt, dass eine vollständige Abscheidung der Flüssigkeit stattfindet. Der Zyklon ist aufgrund der überschlägig ermittelten Tropfengrößen im Millimeter-Bereich vermutlich daher überdimensioniert.

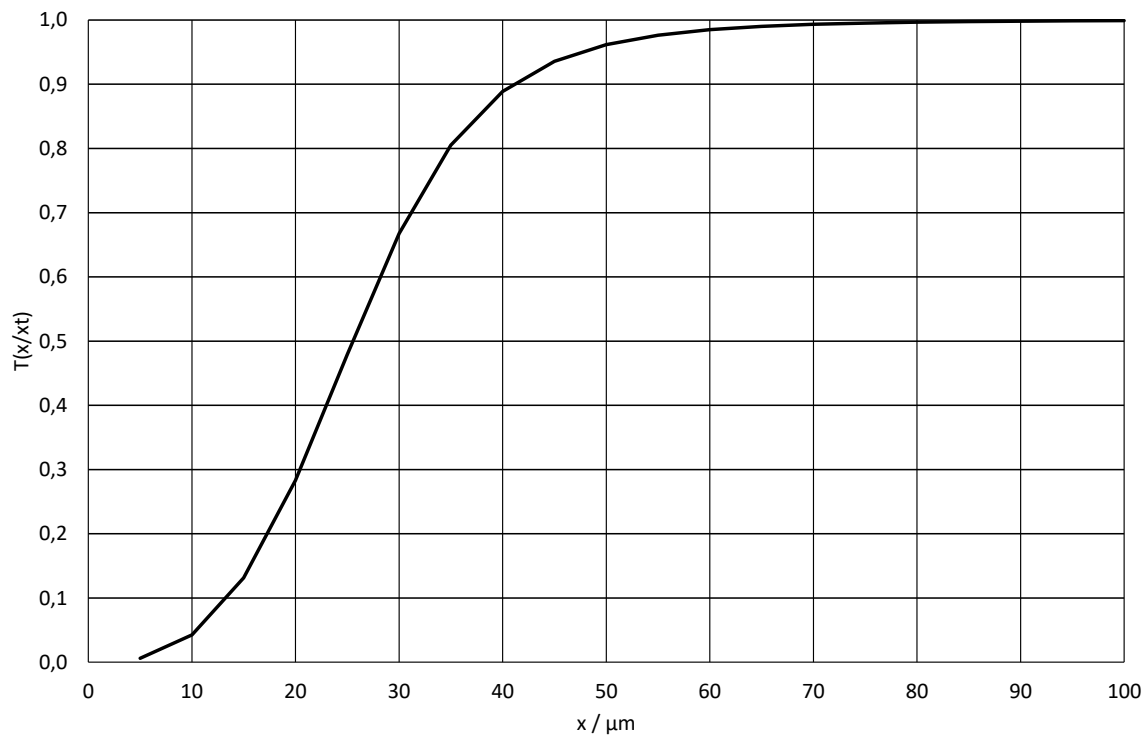


Abb. 5-5: Trennkurve des Zyklons A4025.

5.6.5 Flashbehälter B6064, B6065

Die Berechnung der Flashbehälter ist in Kap. 4.6.5 beschrieben und erfolgt nach bis (Gl. 4-53) bis (Gl. 4-55). Die wesentlichen Daten sind in Tab. 5-17 gegeben. Die Gesamthöhen und Dampfgeschwindigkeiten zeigen kaum einen Unterschied, da der Dichteunterschied der Stoffsysteme für beide Flashbehälter identisch ist. Da der Unterschied zwischen ein- und ausgehendem Betriebsdruck nur 0,5 bar bei der Dehydrierung beträgt, ist die Temperaturänderung durch die Entspannung hier bedeutungslos.

Parameter	Formelzeichen	Einheit	B6064	B6065
Behälterdurchmesser	D_B	m	0,01	0,30
Gesamthöhe	H_B	m	0,60	2,27
Dampfgeschwindigkeit	u_G	m/s	12,31	1,67
Wanddicke	s	mm	2	3

Tab. 5-17: Wesentliche Daten der Flashbehälter B6064, B6065.

Für die Kostenschätzung werden beide Behälter als dünnwandige Druckbehälter betrachtet.

6 Kostenschätzung der Hydrierungs- und Dehydrierungsanlagen

Die Ergebnisse der Auslegungen für die Hydrierungs- und Dehydrierungsprozesse fließen in eine Kostenschätzung. Die erstellte Kostenschätzung soll das Genauigkeitsniveau einer sogenannten *class 4*-Schätzung erreichen. Die Klassifizierung einer solchen Kostenschätzung auf Basis der durchgeführten Planung ergibt sich aus den Qualitätsanforderungen der gelieferten Dokumente. Für eine *class 4*-Schätzung beinhaltet dies die gelieferten Grund- und Verfahrensfleißbilder und die vorläufige Equipment-Liste. Die verschiedenen Klassen für Kostenschätzungen sind in Tab. 6-1 gegeben.

	Class 5	Class 4	Class 3	Class 2	Class 1
Projektfortschritt	0% - 2%	1% - 15%	10% - 40%	30% - 75%	65% - 100%
Tätigkeit	Studie	Grund- und Verfahrensfleißbilder, vorläufige Equipment-liste	(Extended) Basic Engineering	Detailed Engineering	Ausführung und Inbetriebnahme
Genauigkeit	-50% / +100%	-30% / +50%	-20% / +50%	-15% / +20%	-10% / +15%

Tab. 6-1: Klassifikationsmatrix für Kostenschätzungen nach der American Association of Cost Engineers (AACE). (Humphreys 2005)

Die Preise der vorläufigen Equipmentliste bestehen jeweils aus einer Schätzung der Apparate und Maschinen (Equipments) als reine Anschaffungskosten frei an Bord. Die Anschaffungskosten fließen in eine Zuschlagsmethode nach Hand und einer von der TH Köln modifizierten Methode in die fixe Investition für die Anlagen und bilden die fixe Investition für Bau, Montage, Anschluss und ggf. Planung der Equipments. Für die von der TH Köln modifizierte Zuschlagsmethode nach Hand erfolgt auch eine Schätzung der erforderlichen Ingenieursstunden zur Planung nach einem Mengengerüst der verwendeten Equipments (*Bill of quantities*, BoQ). In diesen Fällen bildet die Summe aus Equipment-Kosten und Ingenieurs-Kosten die fixe Investition. Die Entscheidung für die verwendete Zuschlagsmethode wird ebenfalls dargestellt. *Free on board* (FOB) ist der standardmäßig verwendete Incoterm in ChemCAD. Er bedeutet, dass die Haftungsverpflichtung des Verkäufers bis zur Verladung auf dem vom Käufer bestimmten Schiff reicht. Dieser Incoterm wird auch ausschließlich für Verladungen per Schiff empfohlen. Sobald die Ware auf dem Schiff gesichert ist, liegt die Haftung für Schäden beim Käufer. Für alle ausgelegten Apparate und Maschinen wurden Dollarpreise in ChemCAD (Stand September 2015) und Europreise nach dem Price Booklet der Dutch Association of Cost Engineers (DACE, Stand Q2 2017) ermittelt. Montagezuschläge wie der Montagefaktor (*Install factor*) in ChemCAD sollten 1 betragen, da diese über die Zuschlagsmethoden hinzugerechnet werden. Aus Abb. 2-5 ergibt sich, dass der verwendete Werkstoff unlegierter Stahl ist. Der Werkstofffaktor (*material adjustment factor*) f_m ist daher in allen Fällen 1. Beim Einsatz legierter Werkstoffe müssen Apparatgewichte zur Ermittlung eines Massenverhältnisses von legiertem zu unlegiertem Werkstoff ermittelt werden.

Dann kann mithilfe eines Diagramms oder alternativ einer Fit-Funktion ein Werkstofffaktor für dieses Massenverhältnis ermittelt werden. Für Pumpen in ChemCAD wurde die höhere der beiden Drehzahlstufen von 3.550 min^{-1} gewählt. Der Unterschied zwischen den Drehzahlen liegt in den Netzfrequenzen europäischer und nordamerikanischer Stromnetze von 50 Hz zu 60 Hz. Bei beiden Preisquellen handelt es sich folglich um Drehstrom-Asynchronmaschinen mit einem Polzahlpaar. (CHEMCAD 2016; DACE 2017)

Wenn es für die gegebenen Apparate und Maschinen möglich ist, müssen, wie in den Kapiteln 4.2 und 5.2 diskutiert, explosionsgeschützte Ausführungen und Magnetkupplungen berücksichtigt werden. Die verwendeten Preislisten des Price Booklets sind daher

- A1005 „Cylindrical vessels with hemispherical head“ für Reaktoren, Zyklone als dünnwandige Blecherzeugnisse und Flashbehälter,
- A1009 „Carbon steel heat exchangers“ für Wärmeübertrager,
- A2006 „Single-stage centrifugal pumps“, Drehzahl 2.900 min^{-1} , für alle Pumpen.
- D2011 „Low voltage motor, EEx d“ für explosionsgeschützte elektrische Antriebe,

Die Wahl der Preisliste A4004 zur Abbildung von Verdichtern ist durchaus diskutabel. Das betrachtete Medium ist lediglich Luft bei 8 bar. Viele diskutierte technologische Besonderheiten für die Verdichtung von Wasserstoff bleiben so unberücksichtigt. Dem gegenüber betrachtet die Preisliste A2007 „Single-stage screw compressors“ nur einen Druck auf der Druckseite von 3,5 bar. Beide Preislisten sind daher eigentlich ungeeignet, weil die Verdichter V2003 und V5034 bedeutende Kostenpositionen sein werden. Ein Fehler in ihrer Kostenschätzung pflanzt sich daher zu einem bedeutenden Anteil in die Kostenschätzung der fixen Investition fort. Für die Verdichter V2003, V5034 wird daher der ermittelte Preis aus ChemCAD verwendet.

Aufgrund der Maßstabsreduzierung der Hydrierungsanlage um einen Gesamtfaktor von 13,6 sind viele Equipments so klein, dass die Preislisten von DACE hierfür keine Preise führen. Daher wurde die erste verfügbare Angabe an diesen Stellen, insbesondere für Pumpen, gewählt. Für den Fall, dass die Kapazität eines Equipments zwischen zwei aufgeführten Werten liegt, wurden diese mithilfe der von der Arbeitsgruppe um Rieckmann ermittelten Degressionskoeffizienten des DACE Price Booklets über die nächste verfügbare Stützstelle nach (Gl. 6-1) interpoliert. (Rieckmann 2017)

$$P_2 = P_1 \left(\frac{K_2}{K_1} \right)^t \quad (\text{Gl. 6-1})$$

ChemCAD enthält einen Druckkorrekturfaktor f_p für Wärmeübertrager und berechnet die Equipment-Kosten für Druckbehälter mittels vorgegebener Wanddicken. Dies geschieht jedoch auf Basis des ASME Codes und ist für eine Anwendung in Deutschland nur begrenzt relevant. So fließen das Höhe-zu-Durchmesser-Verhältnis und der Auslegungsdruck schon überschlägig in Kostenschätzungen von ChemCAD mit ein. Hier wird keine separate Druckkorrektur vorgenommen. Das DACE Price Booklet verwendet keinen Druckkorrekturfaktor für Wärmeübertrager. Das Höhe-zu-Durchmesser-Verhältnis und der Auslegungsdruck von Druckbehältern fließt aber auch hier über vorgegebene Wanddicken ein. Die Ermittlung der Wanddicken für die Reaktoren, Zyklone und Flashbehälter als dünnwandige Druckbehälter erfolgt überschlägig durch (Gl. 6-2).

$$s[\text{mm}] = \frac{D_R[\text{mm}] \cdot p[\text{bar}]}{20 \frac{K \left[\frac{N}{\text{mm}^2} \right]}{s} v + p[\text{bar}]} + c_1[\text{mm}] + c_2[\text{mm}] \quad (\text{Gl. 6-2})$$

Ein geeigneter unlegierter Stahl ist hierfür P355NH. Der Schweißfaktor sei 1. Die Zuschläge seien 0. Die Waddicken werden stets auf einen runden Wert aufgerundet. Preise für Wärmeübertrager aus dem DACE Price Booklet müssen mit einem Druckkorrekturfaktor versehen werden. Für Rohrbündel-Wärmeübertrager mit Schwimmkopf, festem Rohrspiegel und U-Rohren gibt Brown folgende Druckkorrekturfaktoren f_p in Tab. 6-2 an.

p		f_p
/ psig	/ bar a	
200	13,8	1,06
400	27,6	1,16
600	41,4	1,26
800	55,2	1,34
1.000	68,9	1,44

Tab. 6-2: Druckkorrekturfaktoren f_p für Rohrbündel-Wärmeträger mit Schwimmkopf, festem Rohrspiegel und U-Rohren. (Brown 2007)

Die Arbeitsgruppe um Rieckmann hat hierfür bereits eine Fitfunktion erstellt, die in (Gl. 6-3) gegeben ist. (Rieckmann 2017)

$$f_p = x_3(p[\text{bar}])^3 + x_2(p[\text{bar}])^2 + x_1(p[\text{bar}])^1 + x_0 \quad (\text{Gl. 6-3})$$

Die Parameter für die Fitfunktion sind Tab. 6-3 gegeben.

Parameter	Wert
x_3	6,357875E-07
x_2	-8,641224E-05
x_1	1,029164E-02
x_0	0,932

Tab. 6-3: Parameter der Fitfunktion für den Druckkorrekturfaktor f_p für Rohrbündel-Wärmeübertrager nach Brown 2007.

Nach (Gl. 6-3) und Tab. 6-3 lassen sich zu den gegebenen Auslegungsdrücken Druckkorrekturfaktoren f_p für Preise von Rohrbündel-Wärmeüberträgern aus dem DACE Price Booklet ermitteln. Der Vollständigkeit halber sind in den Excel-Dateien Druckkorrekturfaktoren für Druckbehälter nach Ulrich hinterlegt. (Ulrich und Vasudevan 2004) Die von der Arbeitsgruppe um Rieckmann ermittelten Faktoren für eine daraus berechnete Fit-Funktion hatten jedoch Abweichungen von $\pm 0,1$ für den Druckkorrekturfaktor mit Basis 1. Überarbeitete Fit-Faktoren sind in den entsprechenden Excel-Dateien hinterlegt (vgl. Kap. 6.2, 6.3). Diese spielen aber für die weitere Kostenschätzung keine Rolle.

Da sich die ermittelten Preise aus ChemCAD und DACE auf unterschiedliche Währungen und unterschiedliche Zeitpunkt beziehen, müssen diese vereinheitlicht werden. Dazu werden zunächst geeignete Kostenindizes gewählt werden, die die Preise auf einen neuen Bezugszeitpunkt transportieren.

Kostenindizes sollten stets auf Beschaffungsland bezogen sein und auf den Anschaffungspreis angewendet werden. Ihre Anwendung zur Berechnung einer Teuerungsrate zwischen zwei Zeitpunkt ist in (Gl. 6-4) gezeigt. Grundsätzliche Informationen zu Kostenindizes sind in Kap. 6.1 gegeben.

$$Teuerungsrate_{\text{Zeitraum } k \text{ bis } t} = \frac{Index_t}{Index_k} \quad (Gl. 6-4)$$

Die Wahl der Kostenindizes für verschiedene Bezugsländer und Apparate und Maschinen wird hier nicht diskutiert, sondern lediglich als Ergebnis einer vorausgegangenen Projektarbeit angewandt (vgl. Piehl 2018).

Unglücklicherweise hat das statistische Bundesamt im Juli 2018 ihr Wägungsschema aller Erzeugerpreisindizes überarbeitet. Zum aktuellen Zeitpunkt existiert keine Revision des Wägungsschemas für den ProcessNet Chemieanlagenindex Deutschland (PCD). Der letzte Zeitpunkt, für den sowohl CEPCI als auch PCD verfügbar sind, ist damit Q3 2017. Der CEPCI wird den Studenten am Institut für Anlagen- und Verfahrenstechnik bereitgestellt. Der PCD wird nach einem Berechnungsverfahren des Autors in Excel aus Daten des statistischen Bundesamtes ermittelt. Da Indizes zur Monatsmitte veröffentlicht werden, ist der Bezugsmonat des dritten Quartals 2017 damit August 2017. Der mittlere Wechselkurs von Dollar in Euro betrug im August 2017 0,84. (finanzen.net GmbH 2018)

Mit den in Euro umgerechneten, auf August 2017 bezogenen Preisen für die einzelnen Apparate und Maschinen kann dann die fixe Investition nach Hand und einer von der TH Köln modifizierten Hand-Methode berechnet werden. Die Zuschlagsfaktoren nach Hand wurden 1992 von der AACE zuletzt überarbeitet. Die fixe Investition nach diesen Berechnungsverfahren ergibt sich nach (Gl. 6-5) aus dem Produkt der Zuschlagsfaktoren für die Anlage und der kumulierten Equipment-Kosten. Diese Zuschlagsfaktoren für die Anlage werden häufig auch als Lang-Faktoren bezeichnet. Die Equipment-Kosten ohne Zuschläge $P_{A,i,0}$ werden ihrerseits in Abhängigkeit von Druck, Werkstoff und Typ ebenfalls nochmal mit Faktoren multipliziert. (Humphreys 2005)

$$Fixe\ Investment = f_I f_P f_B \sum (f_p f_m f_h P_{A,i,0}) \quad (Gl. 6-5)$$

Länder-Faktoren sind jedoch schwer zu erfassen und zu bewerten. Aus diesem Grund wird der Länders-Faktor in dieser Arbeit unabhängig vom Errichtungsort mit 1 angesetzt.

Der Errichtungs-Faktor (*Building factor*) f_B hängt von den verarbeiteten Phasen der Anlage und dem Zustand des Baugeländes ab. Er ist für unterschiedliche Errichtungsbedingungen in Tab. 6-4 gegeben.

Anlagentyp	Neue Anlage / unerschlossenes Baugelände	Neue (Teil-)Anlage / erschlossenes Baugelände	Erweiterung einer bestehenden Anlage
Feststoff	1,68	1,25	1,15
Feststoff / Fluid	1,47	1,29	1,07
Fluid	1,45	1,11	1,06

Tab. 6-4: Errichtungs-Faktoren f_B für verschiedene Anlagentypen und Errichtungsbedingungen. (Brown 2007)

Der Instrumentierungs-Faktor (*Instrumentation factor*) f_I hängt vom Grad der Automatisierungsintensität der Anlage ab. Werte für f_I sind in Tab. 6-5 gegeben.

Art der Instrumentierung	Wert
Örtliche Steuerungen und Regelungen	1,15
Typische Massenchemikalien	1,35
Intensive Automatisierung	1,55

Tab. 6-5: Instrumentierungs-Faktoren f_I für verschiedene Automatisierungsintensitäten. (Brown 2007)

Für die Zuschlagsmethode nach Hand wurden für unterschiedliche Apparatetypen Faktoren f_h entwickelt, die im Mittel die notwendigen direkten und indirekten Kosten bis zur Inbetriebnahme der Anlage abbilden sollen. Welche Posten in diese Faktoren einbezogen sind, ist in Tab. 6-6 aufgeführt.

Direkte Kosten	Equipment
	Equipment - Montage
	Mess- und Regelungstechnik inkl. Montage
	Rohrleitungen inkl. Montage
	Elektrische Einrichtungen inkl. Montage
	Gebäude
	Erschließungskosten
	Versorgungsanlagen inkl. Montage
Indirekte Kosten	Engineering und Supervision
	Montagekosten
	Honorare
	Unvorhergesehenes / Contingency

Tab. 6-6: Berücksichtigte Posten für den Zuschlagsfaktor für die Methode nach Hand f_h nach Peters et al. 2003.

Zimmer argumentierte in ihrer Masterarbeit jedoch, dass verschiedene Autorengruppen Versorgungsanlagen und Honorare als überflüssig betrachten. So sei die Berücksichtigung von Versorgungsanlagen als variable Kosten besser, da verfahrenstechnische Anlagen in Chemieparks angesiedelt seien. Außerdem seien Honorare mit 19% zu hoch angesetzt und beschränken sich auf Lizenzgebühren. Die Ermittlung von Ingenieursstunden könne mittels Mengengerüsten nach Navarrete und Cole erfolgen. (Zimmer 2016)

Die Methode von Navarrete und Cole berücksichtigt dann die verwendeten Aggregatzustände. Sie ermittelte neue Zuschlagsfaktoren nach Hand $f_{h,mod}$ in Abhängigkeit des Apparatetyps ohne diese angefochtenen Posten. Diese sind mit den Zuschlagsfaktoren nach Hand f_h in Tab. 6-7 gegenübergestellt. Zimmer weist ihre ermittelten Faktoren in ihrer Arbeit für den Anlagentyp Feststoff/Fluid aus. Hand-Faktoren treffen jedoch im Gegensatz zu Lang-Faktoren keine Unterscheidung zwischen den Medien (vgl. Humphreys 2005), weshalb eine Schätzmethode dies berücksichtigen muss, wie es bei der von Navarrete und Cole der Fall ist.

Equipment	Hand-Faktoren f_h	Modifizierte Hand-Faktoren $f_{h,mod}$ für den Anlagentyp Fluid
Kolonnen	4,0	3,0
Kolonnenböden	2,5	1,9
Wärmeübertrager	3,5	2,6
Druckbehälter	3,5	2,6
Pumpen	4,0	3,0
Verdichter	3,0	2,3
Öfen	2,5	1,9
Instrumente	3,5	2,6
Sonstiges Equipment	2,5	1,9

Tab. 6-7: Zuschlagsfaktoren für die Methode nach Hand f_h und für die modifizierte Methode nach Zimmer $f_{h,mod}$ für den Anlagentyp Fluid. (Humphreys 2005; Zimmer 2016)

Für die Schätzung der fixen Investition innerhalb der Anlagengrenzen mit den modifizierten Zuschlagsfaktoren müssen folglich die Ingenieurkosten mit einbezogen und (Gl. 6-5) um diese erweitert werden. Der Länder-Faktor f_p ist in dieser Gleichung mit 1 angesetzt und nicht mehr aufgeführt.

$$\text{Fixe Investition} = f_I f_B \sum (f_p f_m f_h P_{A,i,0}) + \text{Ing. Kosten} \quad (\text{Gl. 6-6})$$

Die Berechnung der Ingenieursstunden erfolgt nach der Methode von Navarrete und Cole. (Navarrete und Cole 2001) Für diese ist am Institut für Anlagen- und Verfahrenstechnik der TH Köln eine entsprechende Excel-Datei vorhanden, die in Abhängigkeit des Mengengerüsts an Equipments die benötigte Anzahl Ingenieursstunden und die daraus resultierenden Ingenieurs-Kosten ermittelt. Die Mengengerüste und die Wahl der Faktoren werden jeweils in Kap. 6.2.2 und 6.3.2 dargestellt. Hierbei werden als Stundensätze 100 €/h für Prozess-Engineering, 120 €/h für Projektmanagement und Controlling, 60€/h für Auslegung und Konstruktion sowie 60 €/h für Einkauf und Versand angesetzt. (Rieckmann 2017)

Aus den verfügbaren Preisquellen und Zuschlagsmethoden wird fixe Investition gewählt, die dann in eine Schätzung der Produktionskosten zur Wirtschaftlichkeitsberechnung der Anlagen fließt. Das Ziel ist dabei eine Kapitalrendite (*Return on investment*, ROI) von ca. 25%. Die berechneten Produktionskosten werden dann hinsichtlich ihrer Sensitivität auf unterschiedliche Eingangsparameter wie Rohstoff- und Betriebsmittelpreise untersucht.

6.1 Exkurs Kostenindizes

Kostenindizes für den chemischen Anlagenbau bauen typischerweise auf Preisinformationsquellen wie Preisindizes statistischer Ämter auf. Somit bauen Kostenindizes auf nationalen Statistiken auf und haben eine begrenzte Aussagekraft über ihre Bezugsländer hinaus. Darüber hinaus ergibt sich eine Zeitverzögerung von 4 bis 6 Monaten, die Kostenindizes aufgrund quartalsweise veröffentlichter Preisindizes der statistischen Ämter erfahren. Bedeutende Kostenindizes sind beispielsweise der Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI), der ProcessNet Chemieanlagenindex Deutschland (PCD) und der Nelson-Farrar (NF) Refinery Construction Index. Wesentliche geographische Regionen, die durch diese Kostenindizes abgedeckt sind, sind Deutschland und die USA. Setzt man eine gewisse Übertragbarkeit dieser Preisinformationen aufgrund bestehender Zollunionen wie NAFTA und der EU voraus, sind folglich der CEPCI auf die NAFTA-Staaten und der PCD auf die EU anzuwenden. Diese Annahme ist zulässig, da im Rahmen von Freihandelsabkommen Handelshemmnisse wie Zölle und zusätzliche Regulierungen entfallen. Der CEPCI trifft besonders feine Unterscheidungen zwischen Apparaten und Maschinen und bezieht diese auf die Preisentwicklung ihrer Einzelkomponenten, wie z. B. der Stahlblech-Preis als Komponente des Indexes für dünnwandige Blecherzeugnisse „Heat exchangers and tanks“. Folglich gibt es geeignete untergeordneten Indizes für eine Reihe von Gattungen von Apparaten und Maschinen. Der PCD hingegen hat seinen Ursprung in dem Datenschnitt einer Preisdatenbank unterschiedlicher Anlagenprojekte. Er bildet daher nicht solche Gattungen ab, sondern die Preisentwicklung des Mengengerüsts der Apparate und Maschinen dieser fiktiven Modellanlage anhand mehr oder weniger geeigneter Preisindizes. Hier kann daher keine feingliedrige Unterscheidung zwischen den einzelnen Gattungen der Apparate und Maschinen getroffen werden. Als „Daumenregel“ ist ein Subindex stets einem übergeordneten Index wie einem Gesamtanlagenindex vorzuziehen. (Piehl 2018)

6.2 Schätzung der fixen Investition für die Hydrierung von OH-DBT

Für die in Kap. 4.6 beschriebenen Apparate wurden aus den zuvor beschriebenen Quellen Preise ermittelt. Die Berechnung der fixen Investition ist in einer Excel 2013-Datei im Tabellenblatt „fixe Investition“ dargestellt.

Für die in Kap. 6.2.1 und 6.2.2 beschriebenen Berechnungsverfahren ergeben sich die ermittelten fixen Investitionen für die verschiedenen Zuschlagsmethoden in Tab. 6-8.

	nach ChemCAD und Hand, Aug 2017	nach ChemCAD und Hand, mod., Aug 2017	nach DACE und Hand, Aug 2017	nach DACE und Hand, mod., Aug 2017
Investitionsausgaben für Equipments in- nerhalb der Anlagen- grenzen, ohne Ser- viceanlagen.	1.950.000 €	1.480.000 €	2.170.000 €	1.630.000 €
Ingenieurs-Kosten	- €	1.000.000 €	- €	1.000.000 €
Fixe Investition	1.950.000 €	2.480.000 €	2.170.000 €	2.630.000 €

Tab. 6-8: Fixe Investitionen der Hydrierung nach den vier verschiedenen Zuschlagsmethoden.

Auch wenn die Preislisten des DACE Price Booklets Preise für Verdichter unzureichend abbilden, ist für eine Beschaffung in Deutschland eine europäische Preisquelle und ein europäischer Preisindex besser geeignet. Der Grund liegt im resultierenden Bestellverhalten. Innerhalb einer Zollunion ist es für spezielles Equipment häufig leichter, den Zuschlag nicht in Schwellenländer zu geben.

Da die Beschaffung voraussichtlich innerhalb der europäischen Zollunion erfolgt, ist es eine berechnete Annahme, dass europäische Zulieferer keine nennenswerten Aufschläge für die Lieferung von Equipments in andere europäische Länder geben. Da die Zuschlagsmethode nach Hand ihre letzte Aktualisierung im Jahr 1992 erhalten hat, muss von einer Überalterung des Wägungsschemas ausgegangen werden. So wird von einer Benutzung von Kostenindizes beispielsweise über Zeiträume von länger als 5 bis 10 Jahren abgeraten. Da solche Zuschlagsfaktor-Methoden identisch zu Kostenindizes aufgebaut werden, wird daher die modifizierte Zuschlagsmethode nach Hand mit den Faktoren von Zimmer verwendet. (vgl. Humphreys 2005; Peters et al. 2003; Piehl 2018)

Für die Wirtschaftlichkeitsanalyse der Hydrierung wird daher mit der fixen Investition nach DACE und der modifizierten Hand-Methode weiter gearbeitet. Eine graphische Darstellung der Kostenstrukturen der verschiedenen Methoden und der rel. Häufigkeit nach Apparategattungen ist in Abb. 6-1 gegeben. Alle Zuschlagsfaktor-Methoden ergeben, dass der Verdichter V2003 und die erforderlichen Wärmeübertrager die Equipment-Kosten dominieren werden. Dabei gewichten die in DACE ermittelten Preise jedoch den Einfluss von Wärmeübertragern als gleichwertig zum Verdichter V2003.

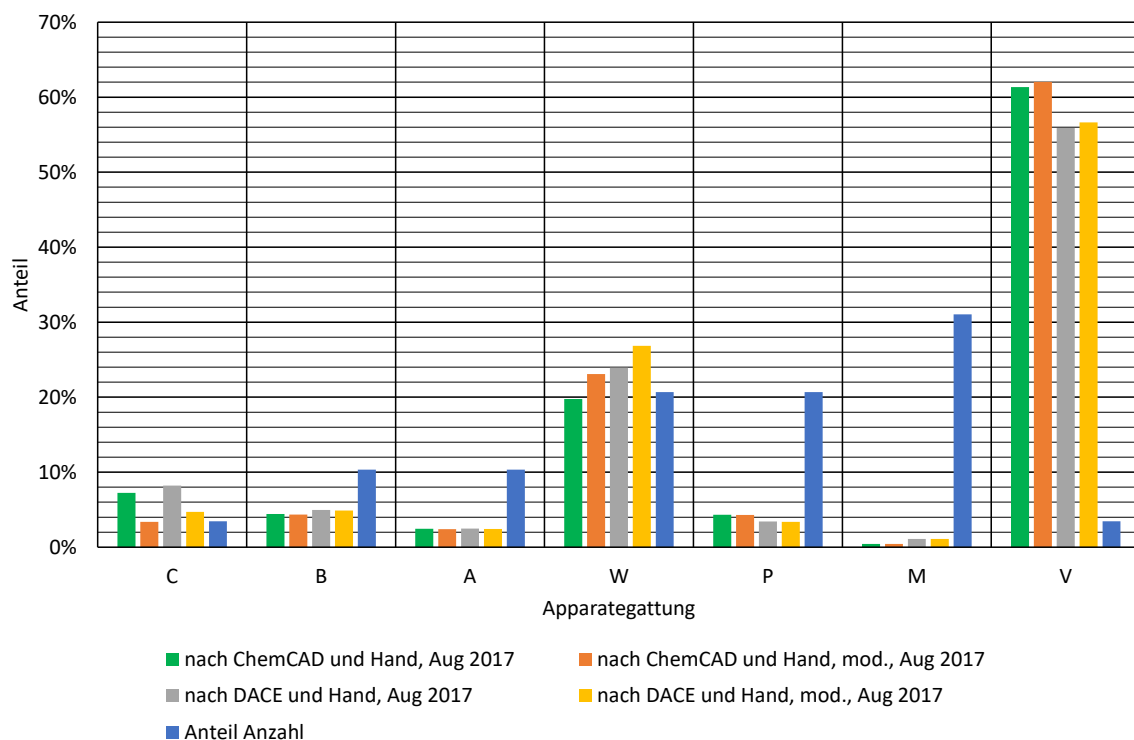


Abb. 6-1: Kostenstruktur der verschiedenen Zuschlagsmethoden und der rel. Häufigkeit nach Apparategattungen für die Hydrierung.

6.2.1 Schätzung der Equipment-Kosten

Die Anschaffungspreise der Equipments für die Hydrierung sind in der o.g. Excel 2013-Datei im Tabellenblatt „Apparateliste“ und beispielhaft in Tab. 6-9 gegeben. Für die Kostenschätzung des Verdichters V2003 wird der in ChemCAD ermittelte Preis auch in der Kostenschätzung nach DACE verwendet. Als bedeutender Anteil an den Equipment-Kosten ergibt sich dadurch auch eine gewisse Ähnlichkeit in der Kostenstruktur. Da ausführliche Berechnungen mit den ermittelten Preisen durchgeführt werden müssen und sich diese schlecht im Volltext abbilden lassen, ist im Folgenden beispielhaft anhand des Reaktors C1001 das Schema gezeigt. Die Berechnungen erfolgt nach (Gl. 6-1) und (Gl. 6-4).

Bezeichnung	TP	Apparate- gattung	Werk- stoff	p_{zul} (Rohrseite / Mantelseite) / bar a	Preis ChemCAD	Preis DACE Price Booklet
Reaktor	C1001	Begaster Rührkessel- Reaktor	CS	55	\$35.880	23.660 €

Tab. 6-9: Anschaffungspreis $P_{C1001,i,0}$ nach ChemCAD und DACE für die Hydrierung am Beispiel des Reaktors C1001. (CHEMCAD 2016; DACE 2017)

Die Indexierung der Preise aus ChemCAD mithilfe des CEPCIs ist beispielhaft in Tab. 6-10 dargestellt. Weitere verwendete Subindizes sind „Electrical Equipment“ für Antriebe, „Heat exchangers and tanks“ für Druckbehälter und Wärmeübertrager sowie „Pumps and compressors“ für Pumpen und Verdichter. Eine Übersicht über die verwendeten Erzeugerpreisindizes des CEPCIs ist durch Vatavuk gegeben (vgl. Vatavuk 2002). Die verwendete Berechnungsstruktur bietet sich für die Berechnung indexierter Preise unabhängig von Apparatetyp und Kostenindex an.

TP	Preis ChemCAD	CEPCI- Index	Index-Wert (Sep 2015)	Index-Wert (Aug 2017)	Preis ChemCAD (indexiert, Aug 2017)	Wechsel- kurs \$ in € (Aug 2017)	Preis ChemCAD (indexiert, Aug 2017)
C1001	\$35.880	Equipment	661,3	690,6	\$37.470	0,84	31.600 €

Tab. 6-10: Auf August 2017 mithilfe des CEPCIs indexierte und in Euro umgerechnete Anschaffungskosten für die Dollarpreise aus ChemCAD am Beispiel des Reaktors C1001. (Rieckmann 2017)

Die Indexierung der Preise aus dem DACE Price Booklet mithilfe des PCDs ist in Tab. 6-11 dargestellt. Da der PCD keine feinere Untergliederung des Subindexes „Maschinen und Apparate“ vornimmt, wird dieser für alle Equipments verwendet.

TP	Preis DACE Price Booklet	PCD-Index	Index-Wert (Q2 2017)	Index-Wert (Aug 2017)	Preis DACE Price Booklet (indexiert, Aug 2017)
C1001	23.660 €	Maschinen und Apparate	101,4	101,8	23.800 €

Tab. 6-11: Auf August 2017 mithilfe des PCD indexierte Anschaffungspreise aus dem DACE Price Booklet am Beispiel des Reaktors C1001.

Die verwendeten Zuschlagsfaktoren hängen vom jeweiligen Apparatetyp ab. Der Druckkorrekturfaktor f_p für Preise von Wärmeübertragern aus dem DACE Price Booklet nach (Gl. 6-3) beträgt bei einem Auslegungsdruck von 55 bar ca. 1,34. Wie geschildert findet eine Werkstoffkorrektur nicht statt. Die verwendeten Zuschlagsfaktoren werden in Abhängigkeit der Apparategattung mit geringfügigen Anpassungen auf den Prozess gewählt. Sie sind in Tab. 6-12 gegeben.

Apparate-gattung	f_h	$f_{h,mod}$	Beschreibung des Faktors nach Tab. 6-7
C	3,5	2,6	Druckbehälter
B	3,5	2,6	Druckbehälter
A	3,5	2,6	Druckbehälter
W	3,5	2,6	Wärmeübertrager
P	4,0	3,0	Pumpen
M	2,5	1,9	sonst. Ausrüstung, Antriebe
V	3,0	2,3	Verdichter

Tab. 6-12: Hand- und modifizierte Handfaktoren für unterschiedliche Apparategattungen für den Anlagentyp Fluid (vgl. Tab. 6-7).

Die verwendeten Zuschlagsfaktoren sind in Tab. 6-13 anhand des Beispiels des Reaktors C1001 gegeben.

Bezeichnung	#	Apparategattung	$f_{p,ChemCAD}$	$f_{p,DACE}$	f_m	f_h	$f_{h,mod}$
Reaktor	C1001	Begaster Rührkessel-Reaktor	1,0	1,00	1,00	3,5	2,6

Tab. 6-13: Verwendete Zuschlagsfaktoren in Abhängigkeit der Preisquelle und der Zuschlagsmethode am Beispiel des Reaktors C1001.

Aus der Verwendung zwei unterschiedlicher Preisquellen und zwei unterschiedlicher Zuschlagsfaktoren für die Apparategattung folgen vier unterschiedliche Beträge für Equipment-Kosten. Diese sind beispielhaft für den Reaktor C1001 in Tab. 6-14 gezeigt.

#	nach ChemCAD und Hand, Aug 2017	nach ChemCAD und Hand, mod., Aug 2017	nach DACE und Hand, Aug 2017	nach DACE und Hand, mod., Aug 2017
C1001	110.600 €	82.200 €	83.100 €	61.700 €

Tab. 6-14: Investitionsausgaben für ein Equipment innerhalb der Anlagengrenzen ohne Serviceanlagen in Abhängigkeit der verwendeten Preisquelle und Zuschlagsmethode am Beispiel des Reaktors C1001.

Auch wenn die in Tab. 6-14 ermittelten Preise für die modifizierte Zuschlagsmethode nach Hand deutlich geringer vorkommen, muss berücksichtigt werden, dass die Ingenieurs-Kosten hierfür separat nach einem Mengengerüst in Kap. 6.2.2 ermittelt werden.

6.2.2 Schätzung der Ingenieurs-Kosten

Die Berechnung der Ingenieursstunden und daraus resultierender Ingenieurs-Kosten ist in der Excel 2013-Datei im Tabellenblatt „Hydrierung Ingenieursstunden“ dargestellt. Die Schätzung der Ingenieursstunden erfolgt nach einem Mengengerüst in Abhängigkeit der Apparategattungen nach der Methode von Navarrete und Cole (vgl. Navarrete und Cole 2001). Hierzu müssen geringfügige Änderungen am Mengengerüst der fixen Investition vorgenommen werden. Das verwendete Mengengerüst zur Berechnung ist in Tab. 6-15 gegeben.

Komplexität	Anzahl	Kürzel	Bezeichnung
1	0	W	Prozessofen
2	1	K	Reaktor
3	1	B	Verdichter
4	5	B	Druckbehälter klein, Zyklone, Tanks
5	6	W	Wärmeübertrager
6	2	A	Rührer, Dosierschnecken
7	6	P	Pumpen, E-Motor
8	0	A	statischer Mischer

Tab. 6-15: Mengengerüst für die Schätzung von Ingenieursstunden für die Hydrierung nach Navarrete und Cole.

Detaillierte Erläuterungen zu den Komplexitäten und Zuschlagsfaktoren sind in der o.g. Excel 2013-Datei im Tabellenblatt „Erläuterungen“ zu finden. Die Zuschlagsfaktoren sind dort in Abhängigkeit der Projektstufe, der einzelnen Gewerke und der Komplexität der Anlage hinterlegt. Die verwendeten Zuschlagsfaktoren sind in Tab. 6-16 abgebildet.

Kriterium	Faktor
Vorplanung extern, ProzessEng	0,70
Basisplanung extern, ProzessEng	0,30
Batchprozess, ProzessEng	1,00
Batchprozess, Design, Instrumentierung	1,00
Basisplanung extern, Design, Instrumentierung	0,90
Basisplanung extern, Design, R&I	0,40
Basisplanung extern, Design, Verrohrung	0,60
Basisplanung extern, Design, Gebäude Equipment / Heizung/Lüftung/Klima / Mechanisches	0,90
Komplexitätsfaktor, Anzahl der Apparate und Maschinen	1,50
Equipmentgrößenfaktor	1,00
Kontraktorgrößenfaktor	0,90

Tab. 6-16: Zuschlagsfaktoren für die Methode nach Navarrete und Cole.

Eine vorgenommene Änderung der voreingestellten Faktoren ist die Reduzierung des Equipmentgrößenfaktors. Dieser Faktor wird in Abhängigkeit der mittleren PS-Zahlen von Antrieben der Equipments gewählt.

Dieser wurde von 1,05 für Antriebsleistungen zwischen 50 bis 100 PS (37 bis 74 kW) auf 1,00 für Antriebsleistungen zwischen 15 bis 50 PS (11 bis 37 kW) reduziert. Das Ergebnis der Berechnung für die Ingenieurs-Kosten ist in Tab. 6-17 dargestellt.

Kategorie	Basiswert	angepasster Wert	Stundensatz	Kosten
			/ €	/ €
ProzEng - Prozess-Engineering	2.420	686	100	68.600
M&C - Projektmanagement und Controlling	1.980	2.673	120	320.760
Design - Konstruktion, Detailed Engineering	8.840	8.485	60	509.100
E&V - Einkauf und Versand	1.340	1.809	60	108.540
Summe Kosten Engineering (gerundet) / €	14.580	13.653	74	1.000.000

Tab. 6-17: Berechnung der erforderlichen Ingenieursstunden und Ingenieurs-Kosten für die Hydrierung nach Navarrete und Cole.

6.3 Schätzung der fixen Investition für die Dehydrierung von OH-DBT

Für die in Kap. 5.6 beschriebenen Apparate wurden aus den zuvor beschriebenen Quellen Preise ermittelt. Die Berechnung der fixen Investition ist in einer Excel 2013-Datei im Tabellenblatt „fixe Investition“ dargestellt.

Für die in Kap. 6.3.1 und 6.3.2 beschriebenen Berechnungsverfahren ergeben sich die ermittelten fixen Investitionen für die verschiedenen Zuschlagsmethoden in Tab. 6-18.

	nach ChemCAD und Hand, Aug 2017	nach ChemCAD und Hand, mod., Aug 2017	nach DACE und Hand, Aug 2017	nach DACE und Hand, mod., Aug 2017
Investitionsausgaben für Equipments innerhalb der Anlagen-grenzen, ohne Serviceanlagen.	3.120.000 €	2.370.000 €	3.360.000 €	2.550.000 €
Ingenieurs-Kosten	- €	1.200.000 €	- €	1.200.000 €
Fixe Investition	3.120.000 €	3.570.000 €	3.360.000 €	3.750.000 €

Tab. 6-18: Fixe Investitionen der Dehydrierung nach den vier verschiedenen Zuschlagsmethoden.

Auch wenn die Preislisten des DACE Price Booklets Preise für Verdichter unzureichend abbilden, folgt die Wahl der verwendeten fixen Investition der Logik von Kap. 6.2. Für die Wirtschaftlichkeitsanalyse der Dehydrierung wird daher mit der fixen Investition nach DACE und der modifizierten Hand-Methode weiter gearbeitet. Dass diese Zahl oberhalb der fixen Investition für die Hydrierung liegt, ist wenig überraschend: Der Maßstab beider Anlagen ist anhand ihrer verarbeiteten Gasvolumenströme vergleichbar. Die Zylinderschalen einiger Apparate müssen aufgrund der geringeren Gasdichten auch dicker ausgelegt oder ihr Höhe-zu-Durchmesser-Verhältnis verkleinert werden. Durch eine leicht gestiegene Anzahl Equipments von 29 für die Hydrierung auf 36 für die Dehydrierung sind außerdem mehr Ingenieursstunden zur Berechnung nötig. Eine graphische Darstellung der Kostenstrukturen der verschiedenen Methoden und der rel. Häufigkeit nach Apparategattungen ist in Abb. 6-2 gegeben.

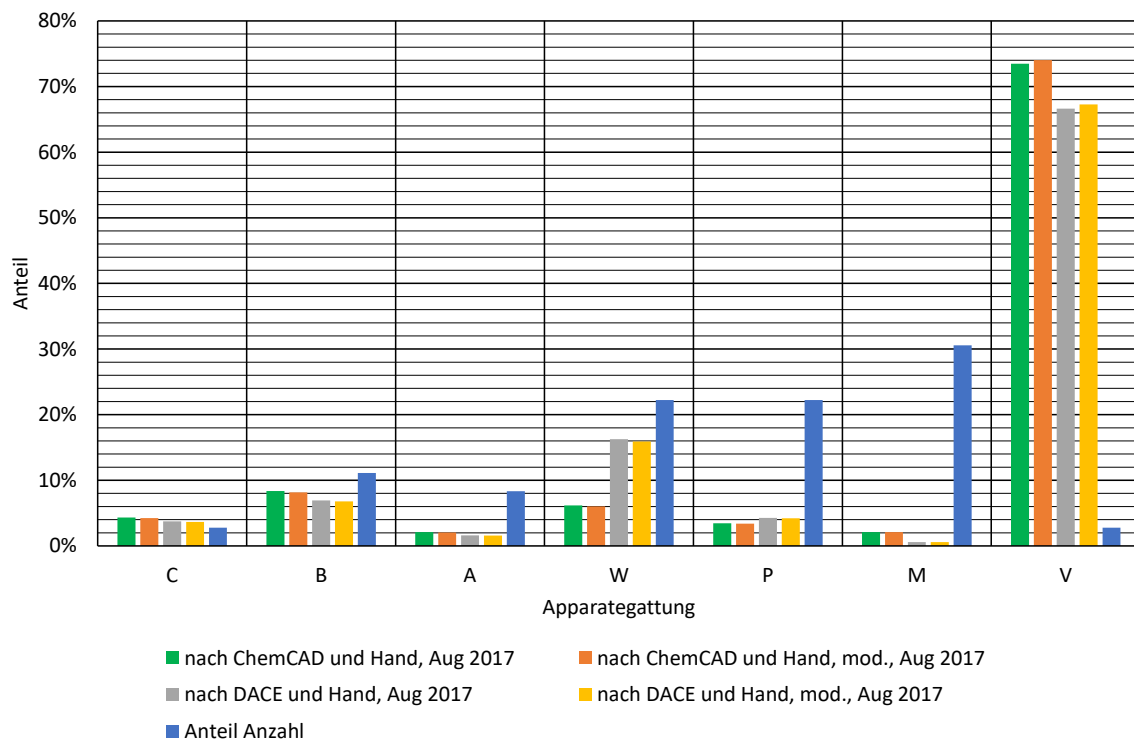


Abb. 6-2: Kostenstruktur der verschiedenen Zuschlagsmethoden und der rel. Häufigkeit nach Apparategattungen für die Dehydrierung.

6.3.1 Schätzung der Equipment-Kosten

Die Anschaffungspreise der Equipments für die Hydrierung sind in der o.g. Excel 2013-Datei im Tabellenblatt „Apparateliste“ gegeben. Da ausführliche Berechnungen mit den ermittelten Preisen durchgeführt werden müssen und sich diese schlecht im Volltext abbilden lassen, wird hier auf das beispielhaft geschilderte Berechnungsverfahren in Kap. 6.2.1 verwiesen. Ein wesentlicher Unterschied besteht durch den maximalen Auslegungsdruck der Wärmeübertrager von 10 bar. Der resultierende Druckkorrekturfaktor f_p beträgt nach (Gl. 6-3) dann nur 1,03. Wie bei der Hydrierung wird für die Kostenschätzung des Verdichters V5034 der in ChemCAD ermittelte Preis auch in der Kostenschätzung nach DACE verwendet. Als bedeutender Anteil an den Equipment-Kosten ergibt sich dadurch auch eine gewisse Ähnlichkeit in der Kostenstruktur.

6.3.2 Schätzung der Ingenieurs-Kosten

Die Berechnung der Ingenieursstunden und daraus resultierender Ingenieurs-Kosten ist in einer Excel 2013-Datei im Tabellenblatt „Dehydrierung Ingenieursstunden“ dargestellt. Die Schätzung der Ingenieursstunden erfolgt nach einem Mengengerüst in Abhängigkeit der Apparategattungen nach der Methode von Navarrete und Cole (vgl. Navarrete und Cole 2001). Hierzu müssen geringfügige Änderungen am Mengengerüst der fixen Investition vorgenommen werden. Das verwendete Mengengerüst zur Berechnung ist in Tab. 6-19 gegeben.

Komplexität	Anzahl	Kürzel	Bezeichnung
1	0	W	Prozessofen
2	1	K	Reaktor
3	2	B	Verdichter, Blow-Out-Chamber
4	5	B	Druckbehälter klein, Zyklone, Tanks
5	7	W	Wärmeübertrager
6	2	A	Rührer, Dosierschnecken
7	8	P	Pumpen, E-Motor
8	1	A	statischer Mischer

Tab. 6-19: Mengengerüst für die Schätzung von Ingenieursstunden für die Dehydrierung nach Navarrete und Cole.

Die verwendeten Zuschlagsfaktoren sind in Tab. 6-16 gegeben. Das Ergebnis der Berechnung für die Ingenieurs-Kosten ist in Tab. 6-20 dargestellt.

Kategorie	Basiswert	angepasster Wert	Stunden-satz	Kosten
			/ €	/ €
ProzEng - Prozess-Engineering	2.860	811	100	81.080
M&C - Projektmanagement und Controlling	2.350	3.173	120	380.700
Design - Konstruktion, Detailed Engineering	10.460	10.040	60	602.400
E&V - Einkauf und Versand	1.590	2.147	60	128.790
Summe Kosten Engineering (gerundet) / €	17.260	16.170	74	1.200.000

Tab. 6-20: Berechnung der erforderlichen Ingenieursstunden und Ingenieurs-Kosten für die Dehydrierung nach Navarrete und Cole.

6.4 Schätzung der Produktionskosten von 0H-DBT und 18H-DBT

Als Eingangsparameter für die Schätzung der Produktionskosten beider Anlagen dienen die berechneten und ausgewählten fixen Investitionen, die Materialbilanzen und dazugehörige Rohstoff- und Betriebsmittelpreise. Der Personalbedarf der Anlage erfolgt nach der Schätzmethode nach Ulrich. (Ulrich und Vasudevan 2004) Diese setzt für unterschiedliche Equipments einen unterschiedlichen Personalstundenbedarf an. Für die Hydrierung und Dehydrierung ist der Personalstundenbedarf in Tab. 6-21 gezeigt. Unter Equipments „A“ werden hierbei nur Zyklone betrachtet.

Equipment	Personalstunde pro Ausrüstungs- gegenstand / h	Hydrierung		Dehydrierung	
		Anz.	Personalstunden pro Schicht	Anz.	Personalstunden pro Schicht
			/ h		/ h
C	0,25	1	0,25	1	0,25
B	0	3	0	4	0
A	0	3	0	3	0
W	0,05	6	0,3	8	0,4
P	0	6	0	8	0
M	0	9	0	11	0
V	0	2	0	1	0
Σ			0,55		0,65

Tab. 6-21: Personalstundenbedarf für die Hydrierungs- und Dehydrierungsanlagen nach Ulrich und Vasudevan 2004.

Obwohl der aus Tab. 6-21 resultierende Personalstundenbedarf pro Schicht gering ist, muss trotzdem ausreichend Personal für einen Vier-Schicht-Wechselbetrieb (Tag-, Spät-, Nacht-, Freischicht) vor Ort sein. Ein durchschnittlicher Prozess benötigt in Abhängigkeit seiner Kapazität nach Wessell beispielsweise 1,25 h/t/Prozessschritt bei einer Kapazität von 30 t/d (Rieckmann 2017). Für eine Schichtlänge von acht Stunden ergibt sich nach Wessell daher ein Personalstundenbedarf nach (Gl. 6-7) von 9,375 h/Prozessschritt/Schicht.

$$1,25 \frac{h}{t \cdot \text{Prozessschritt}} \cdot 30 \frac{t}{d} \cdot \frac{1 d}{4 \text{ Schichten}} = 9,375 \frac{h}{\text{Prozessschritt} \cdot \text{Schicht}} \quad (\text{Gl. 6-7})$$

Die Methode ist jedoch durch ihre Veröffentlichung im Jahr 1952 zum einen stark veraltet und berücksichtigt keine Automatisierungstrends. Zum anderen spezialisierte Wessell nie, ob es sich beim „Prozessschritt“ um Equipment oder beispielsweise Grundoperationen im Grundfließbild handelt. (vgl. Brown 2007; Zimmer 2016)

Damit eine Überwachung des Prozesses zu jeder Zeit gewährleistet ist, werden trotzdem in beiden Fällen ein Bediener und ein Chemikant in vier Schichten benötigt. In der Tagschicht sollte das Labor von einem Laborant besetzt werden, da es sich um eine Pilotierungsanlage handelt, und der Betrieb von einem Produktionsleiter und einem Chemiemeister überwacht werden. Der Betrieb eines Betriebslabors dient der laufenden Gewinnung wichtiger Erkenntnisse für die beiden Prozesse. Pro Jahr werden 12 Löhne / Gehälter gezahlt.

Personal	Lohn / Gehalt pro Monat	Hydrierung / Dehydrierung	
		Schichten	Anz pro Schicht
Messwarte	4.320 €	4	1
Produktion	4.320 €	4	1
Labor	6.000 €	1	1
Chemiemeister	4.320 €	1	1
Betriebsingenieur	8.400 €	1	1
Produktionsleiter	8.400 €	1	1

Tab. 6-22: Personalbedarf beider Anlagen.

Unter Annahme gängiger und marktgerechter Werte wird für die Modellierung der Wirtschaftlichkeit eine Reihe von Annahmen getroffen. Die Bauzeit wird als Schätzwert mit 21 Monaten angenommen. Die Anlagen sollen 10 Jahre lang produzieren. Die geschätzte Inflationsrate betrage 3%. Die Steuer auf Gewinne der Anlage betrage 0%. Die Wartung und Reparatur der Anlage beträgt 2% der fixen Investition. Das Betriebskapital als Summe der Rohstoffe und Produkte auf Lager zzgl. Bargeld beträgt 15% der fixen Investition. Die Abschreibung von Anlagenausstattung, der Montage und indirekter Kosten erfolgt über 10 Jahre. Die Abschreibung des Gebäudes erfolgt über 30 Jahre. Die Versicherung der Anlage macht 0,5% der fixen Investition aus. Die Anlagen sind zu 100% fremdfinanziert. Der jährliche Zins betrage 6%. Rohstoff- und Betriebsmittelpreise sind in Tab. 6-23 aufgeführt. Der Verkaufspreis von OH-DBT sowie der Ein- und Verkaufspreis von 18H-DBT sind wesentliche Ergebnisse der Wirtschaftlichkeitsrechnung. Die Lagerhaltung von Rohstoffen betrage mindestens vier Tage. Der Prozess wird als Kreislauf-Wirtschaftlich ausgelegt, sodass OH-DBT und 18H-DBT in einem Pfandkreislauf zirkuliert werden und zur fixen Investition gehören. Gemeinsam mit 1,3 kg Ruthenium als aktive Katalysator-Spezies ergeben sich zusätzliche 410.000 € Investitionsausgaben.

	Medium	Einheit	€ pro Einheit	Quelle
Einkauf	Wasserstoff technisch	t	56	AirLiquide 2019
	OH-DBT	t	4.000	Huber 2014
	Ruthenium	kg	7.660	Goldseiten.de 2019
	Platin	kg	22.570	finanzen.net GmbH 2019b
	3 bar Kesselspeisewasser	t	16	Halber Preis v. 16 bar Dampf
	Kühlwasser-Vorlauf	m ³	0,2	Rieckmann 2017
	16 bar Dampf	t	32	Rieckmann 2017
	Elektrizität	kWh	0,0056	StromAuskunft.de 2018
Verkauf	3 bar Dampf	t	30	Annahme, niedriger als 16 bar Dampf.

Tab. 6-23: Rohstoff- und Betriebsmittelpreise unterschiedlicher Medien.

Die Wirtschaftlichkeitsberechnung erfolgt nach einer Berechnungstabelle der DECHEMA. Darin wird statt mit einer stündlichen Kapazität mit einer täglichen Kapazität berechnet. Für 8.000 Betriebsstunden pro Jahr lassen sich die Betriebstage pro Jahr mithilfe von (Gl. 6-8) umrechnen.

$$\text{Betriebstage pro Jahr} \left[\frac{d}{a} \right] = \frac{\text{Betriebsstunden pro Jahr} \left[\frac{h}{a} \right]}{24 \frac{h}{d}} \quad (\text{Gl. 6-8})$$

Die umgerechneten eingehenden Rohstoff-, Betriebsmittel- und Produktströme für die Hydrierung sind in Tab. 6-24 gegeben und sind auf einen Produktstrom von 3,46 t/d in 18H-DBT gebundenen Wasserstoff bezogen. Die Verluste wurden hierbei als 1% des eingesetzten Wasserstoffs angenommen.

	Ströme	Einheit	Einheit pro t_{H_2}	€/t _{H₂}
Produkte	(18H-DBT)	t	(6,4)	-
	(0H-DBT)	t	(7,3)	-
	3 bar Dampf	t	6,7	696
Rohstoffe	(0H-DBT)	t	(13,3)	(184.000)
	Wasserstoff	t	0,99	7.000
Betriebsmittel	3 bar Kesselspeisewasser	t	6,7	371
	Kühlwasser-Vorlauf	m ³	64,5	45
	16 bar Dampf (Regelbetrieb)	t	0,1	13
	Elektrizität	kWh	969,0	19

Tab. 6-24: Rohstoff-, Betriebsmittel- und Produktströme als Eingangswerte für die Wirtschaftlichkeitsberechnung der Hydrierung bezogen auf 3,46 t/d in 18H-DBT gebundenen Wasserstoff. Ströme, die nicht in die Betriebskosten-Rechnung eingehen, sind in Klammern gesetzt.

Legt man diese Werte einer Wirtschaftlichkeitsrechnung zugrunde erhält man Produktionskosten von 2.600 €/t für den in 18H-DBT gebundenen Wasserstoff. Dies ergibt sich aus den Gesamtkosten bezogen auf den Produktstrom des gebundenen Wasserstoffs von 3,46 t/d. Für einen Kapitalrückfluss bezogen auf die fixe Investition (*Return on investment*, ROI) von 25%, beträgt der resultierende Verkaufspreis des Wasserstoffs 2.840 €/t_{H₂} in 18H-DBT. Die Nutzwelle liegt bei 65%. Diese Wirtschaftlichkeitsberechnung ist in einer Excel 2013-Datei abgelegt.

Die umgerechneten eingehenden Rohstoff-, Betriebsmittel- und Produktströme für die Dehydrierung sind in Tab. 6-25 gegeben. Wie bei der Hydrierung wird angenommen, dass bis zu 4 Tage an Produktionskapazitäten des 0H-DBT/18H-DBT-Gemisches aus der Hydrierung auf Lager gehalten werden. Zusätzlich dazu werden 1,3 kg Platin als aktive Spezies des Katalysators benötigt. Die fixe Investition erhöht sich daher von 3.750.000 € auf 4.210.000 €.

	Ströme	Einheit	Einheit pro t_{cGH_2-700}	€ pro t_{cGH_2-700}
Produkte	cGH ₂ -700	t	-	-
	(0H-DBT)	t	(33,2)	(132.950)
Rohstoffe	(0H-DBT)	t	(16,0)	(63.850)
	(18H-DBT)	t	(18,3)	(83.809)
Betriebsmittel	Elektrizität	kWh	18.807,0	105

Tab. 6-25: Rohstoff-, Betriebsmittel- und Produktströme als Eingangswerte für die Wirtschaftlichkeitsberechnung der Dehydrierung bezogen auf 0,8 t/d cGH₂-700. Ströme, die nicht in die Betriebskosten-Rechnung eingehen, sind in Klammern gesetzt.

Diese Wirtschaftlichkeitsberechnung ist in einer Excel 2013-Datei abgelegt. Das Ergebnis einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für die Dehydrierung zur gegebenen fixen Investition spezifische Produktionskosten von 14.500 €/t_{cGH₂-700}. Für einen geforderten ROI von 25% ergibt sich damit ein Verkaufspreis von 17.200 €/t_{cGH₂-700}. Der Verkaufspreis von cGH₂-700 ist jedoch eigentlich kein Freiheitsgrad. Wasserstoffhersteller haben sich für die Errichtung von Wasserstofftankstellen auf einen Preis von 9.500 €/t verständigt. (Prawitz 2016) Die gegenübergestellten Ergebnisse der Wirtschaftlichkeitsberechnung beider Anlagenteile ist in Tab. 6-26 gezeigt.

	Einheit	Hydrierung	Dehydrierung
--	---------	------------	--------------

Spezifische Produktionskosten - Produktstrom des Wasserstoffes bezogen auf Gesamtkosten	€/t	2.600	14.500
Verkaufspreis Wasserstoff	€/t	2.840	17.200
Return of Investment (Kapitalrückfluss bezogen auf fixe Investition)	-	25,0%	25,0%
Diskontierte Kapitalrückflussrate	-	32,9%	32,9%
Amortisationszeit	a	4	4
rel. Anteil der Jahresproduktion zum Erreichen der Nutzschwelle	-	65,0%	62,3%
Maximal möglicher Preisnachlass (Mittelwert aller Produkte)	-	14,4%	15,3%

Tab. 6-26: Wirtschaftlichkeitsberechnungen der Hydrierungs- und Dehydrierungsanlage.

6.4.1 Sensitivitätsanalyse der Produktionskosten

Für eine detaillierte Betrachtung der Einflussfaktoren auf die Wirtschaftlichkeitsberechnung der Anlagen wurde eine Sensitivitätsanalyse mit @RISK durchgeführt (Palisade Corporation 2018). Sensitivitätsanalysen variieren Eingangsparameter von Modellen anhand zuvor gewählter Zufallsverteilungen, um ihre Auswirkungen auf Kennzahlen zu untersuchen. Für die Umsetzung wurden dazu die Wirtschaftlichkeitsberechnungen aus Kap. 6.4 übernommen und mittels @RISK modifiziert. Alle Eingangsparameter sind als zweiseitige Rechtecks-Verteilung mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit α von $\pm 5\%$ gesetzt worden. Dies ist eine akzeptable Wahl: Eine Annahme über die Natur von Preisschwankungen ist Stand der Forschung und bewegt sich zwischen vollständiger Zufälligkeit (Random-Walk-Theorie) und dem Einfluss vergangener Preisdaten (Dow-Theorem). Als Class 4-Kostenschätzung ist die fixe Investition jedoch mit einer großen Unsicherheit belegt. Es ist jedoch sinnvoll, diese auf die zuvor erwähnten $\pm 5\%$ zu beschränken. Da der Einfluss dieser Summe vermutlich einen erheblichen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeitsberechnung hat, lässt sich so abschätzen, wie groß dieser Einfluss sein kann. Von dort aus lässt sich eine Extrapolation treffen, inwieweit sich die bestehende Unsicherheit der Kostenschätzung in die Produktionskosten fortpflanzt. Die Parametrierung der Sensitivitätsanalyse für die Wirtschaftlichkeitsberechnung der Hydrierung ist in Tab. 6-27 gegeben.

Eingangswerte	Einheit	Ausgangswerte	Einheit
Fixe Investition ohne Serviceanlagen, Servicemedien, Engineering	€	Produktionskosten H2 in 18H-DBT (Gesamtkosten bezogen auf den Produktstrom H2)	€/t
Zuschlag Engineering	€	Return on Investment	%
Einkaufspreis OH-DBT	€/t	Amortisationszeit	a
Einkaufspreis 3 bar Kesselspeisewasser	€/t		
Einkaufspreis Elektrizität	€/kWh		
Einkaufspreis Kühlwasser-Vorlauf	€/m ³		
Einkaufspreis Wasserstoff	€/t		
Fremdkapital-Zinsrate	%		
Verkaufspreis 3 bar Dampf	€/t		

Tab. 6-27: Parametrierung der Sensitivitätsanalyse für die Wirtschaftlichkeitsberechnung der Hydrierung.

Das Ergebnis der Sensitivitätsanalyse für die Hydrierung ergibt schwankende Produktionskosten des Wasserstoffs in 18H-DBT von ca. 2.570 bis 2.640 €/t zu einem Vertrauensniveau von 90%. Dies ist in Abb. 6-3 dargestellt. Der Verkaufspreis des gebundenen Wasserstoffs wird als abhängige Variable der Produktionskosten und des gewünschten ROIs hier nicht dargestellt.

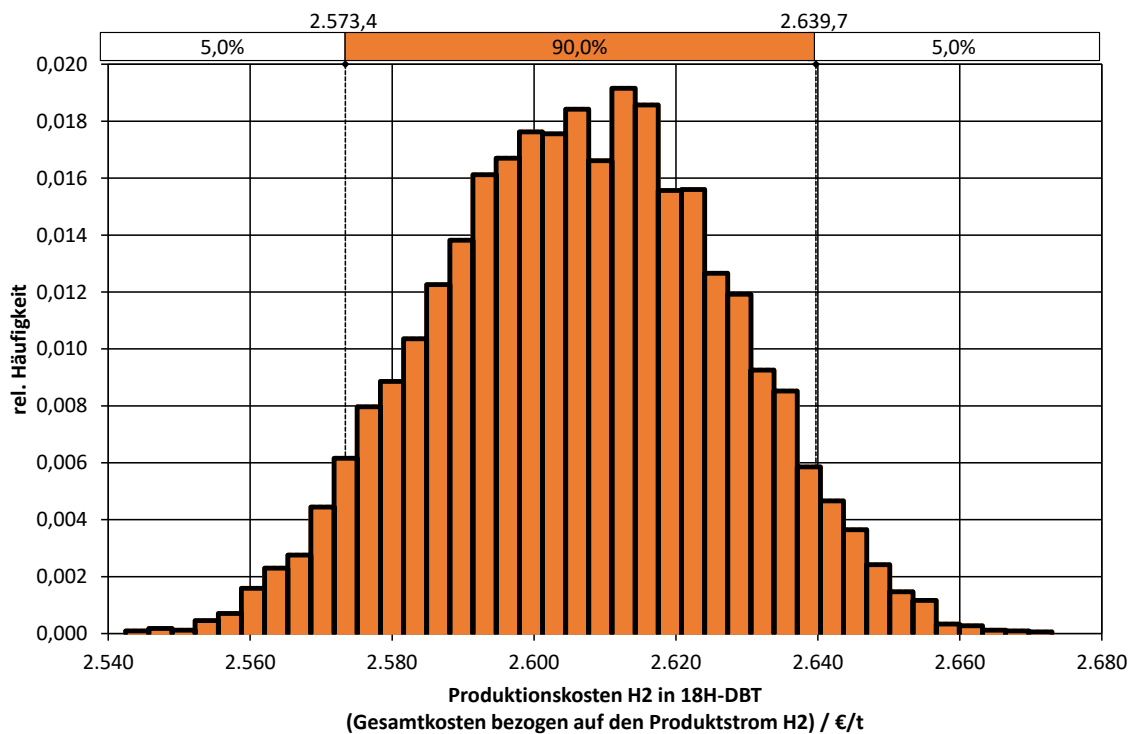


Abb. 6-3: Histogramm für die Häufigkeitsverteilung der Produktionskosten von H₂ in 18H-DBT in €/t als Ergebnis der Sensitivitätsanalyse für die Hydrierung.

Ein ähnliches Bild zeigt sich dabei für den Return on Investment und die Amortisationszeit in Abb. 6-4 und Abb. 6-5 – auch sie verhalten sich nahezu wie eine Normalverteilung.

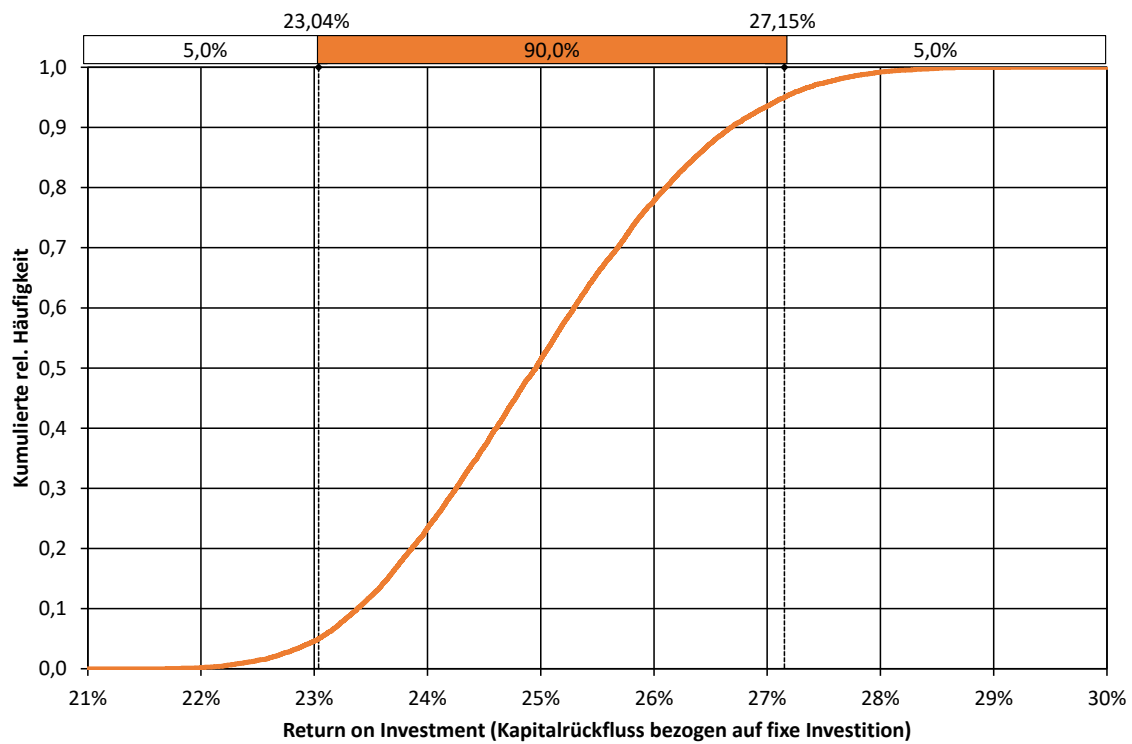


Abb. 6-4: Verteilungsfunktion des Return on Investment als Ergebnis der Sensitivitätsanalyse für die Hydrierung.

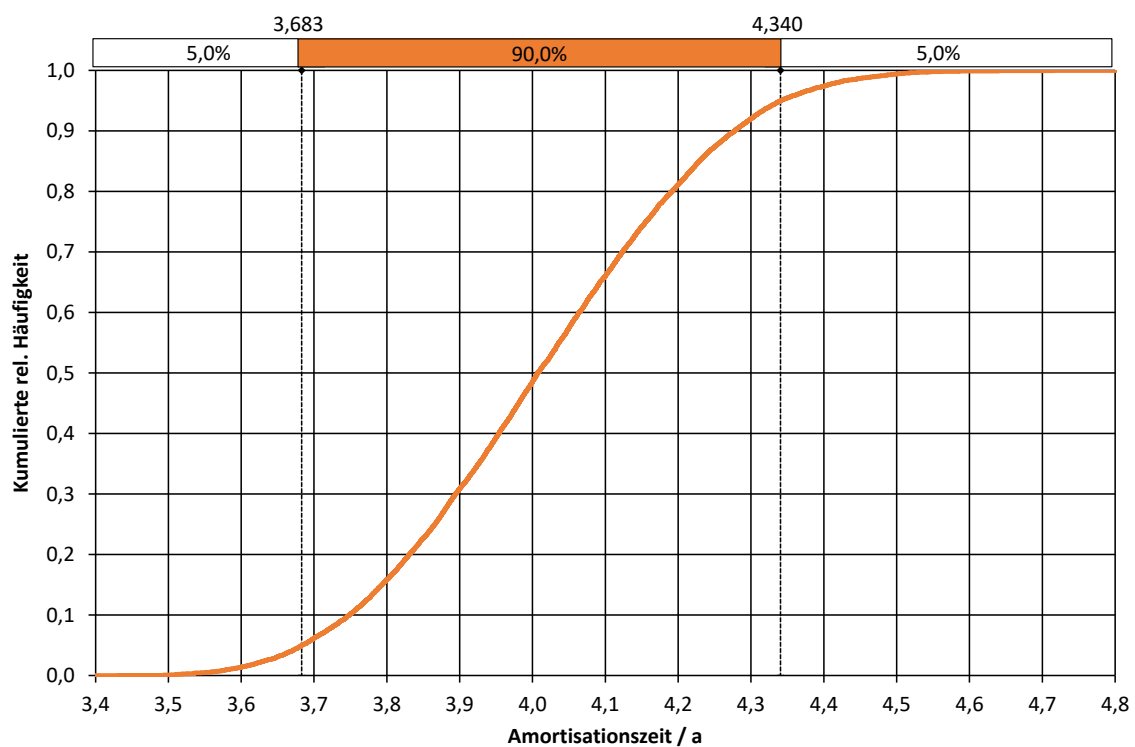


Abb. 6-5: Verteilungsfunktion der Amortisationszeit in Jahren als Ergebnis der Sensitivitätsanalyse für die Hydrierung.

Tornadoplots helfen dabei, Abhängigkeiten zu visualisieren. So wird bei der Visualisierung der Sensitivitäten auf die Produktionskosten der Hydrierung deutlich, dass neben der fixen Investition und dem Zuschlag für das Engineering insbesondere der Einkauf von 3 bar Kesselspeisewasser als Betriebsmittel bedeutsam ist. Die Finanzierungskosten in Form der Fremdkapital-Zinsrate stellen einen ähnlich bedeutenden Einflussparameter dar. Ebenso stellen die Einkaufspreise in €/t für OH-DBT und Wasserstoff bedeutende Einflussfaktoren dar. Energieträger wie 16 bar Dampf und Elektrizität sowie der Verkaufspreis von 3 bar Dampf als Nettoenergieerzeuger spielen hingegen eine untergeordnete Rolle.

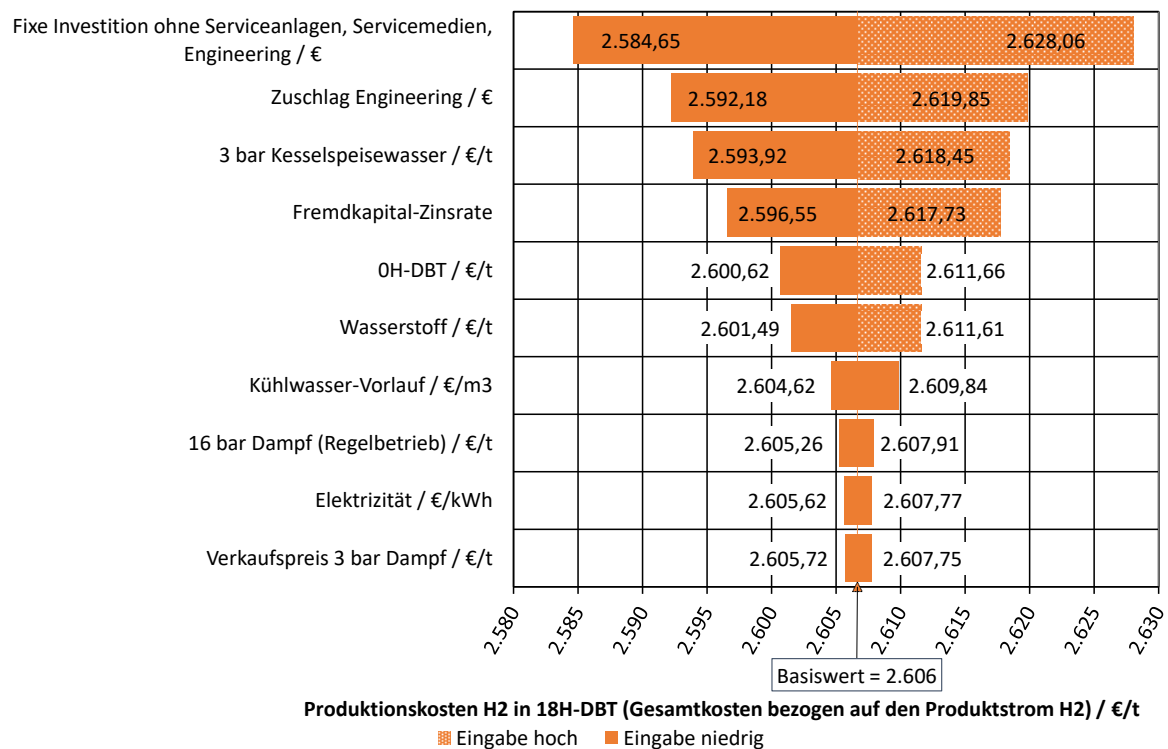


Abb. 6-6: Tornado plot der Produktionskosten der Hydrierung von H₂ in 18H-DBT als Gesamtkosten bezogen auf den Produktstrom H₂ in €/t als Ergebnis der Sensitivitätsanalyse für die Hydrierung.

Der Tornado plot des Return on Investment zeigt dabei ein leicht anderes Bild. Die Abhängigkeiten sind hierbei gespiegelt zu Abb. 6-6: Eine hohe fixe Investition führt zu einem geringerem Return on Investment, aber zu steigenden Produktionskosten. Ebenso ist der Einfluss des Verkaufs von 3 bar Dampf als Nettoenergieerzeuger ein bedeutenderer Einflussfaktor als es für die Produktionskosten der Fall ist.

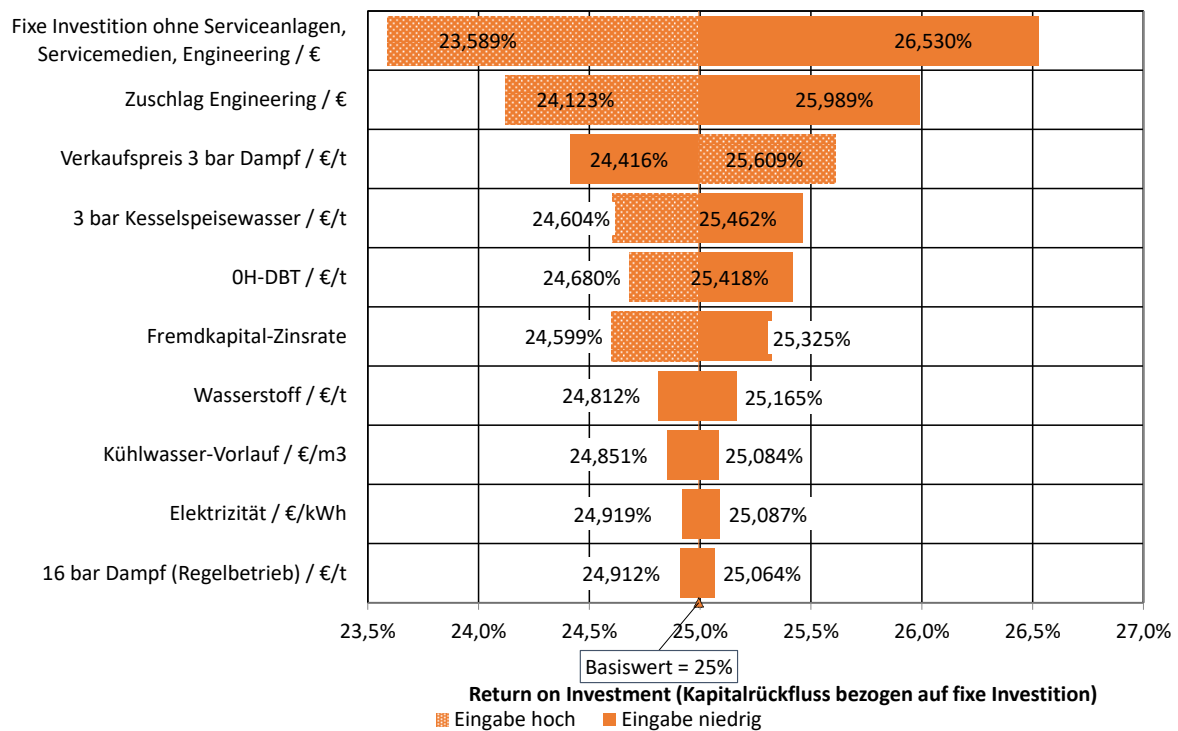


Abb. 6-7: Tornado plot des Return on Investment als Ergebnis der Sensitivitätsanalyse für die Hydrierung.

In der Wirtschaftlichkeitsberechnung der Dehydrierung existieren weniger Einflussparameter. Hier werden weniger unterschiedliche Betriebsmittel verwendet. Die Parametrierung der Sensitivitätsanalyse für die Wirtschaftlichkeitsberechnung der Dehydrierung ist in Tab. 6-28 gegeben. Mit dem Eingangswert „in 18H-DBT gebundener Wasserstoff“ ist der Einkaufspreis des gebundenen Wasserstoffs gemeint, der aus dem Hydrierungsteil des Kreislaufes eingekauft wird.

Eingangswerte	Einheit	Ausgangswerte	Einheit
Fixe Investition ohne Serviceanlagen, Servicemedien, Engineering	€	Produktionskosten cGH ₂ -700	€/t
Zuschlag Engineering	€	Return on Investment	%
Einkaufspreis des in 18H-DBT gebundenen Wasserstoffs (s. Hydrierung)	€/t	Amortisationszeit	a
Einkaufspreis Elektrizität	€/kWh		
Fremdkapital-Zinsrate	%		

Tab. 6-28: Parametrierung der Sensitivitätsanalyse für die Wirtschaftlichkeitsberechnung der Dehydrierung.

Die Befunde sind grundsätzlich sehr gut mit denen aus der Hydrierung vergleichbar. Die drei wesentlichen Kennzahlen (spez.) Produktionskosten (in diesem Fall von cGH2-700), Return on Investment und Amortisationszeit verhalten sich im genannten Vertrauensintervall ebenfalls annähernd normalverteilt. Die Verteilungsfunktionen der Ausgangswerte sind in Abb. 6-10, Abb. 6-11 und Abb. 6-12 dargestellt.

Im Gegensatz zur Hydrierung werden die betrachteten Ausgangswerte jedoch nicht nur von der fixen Investition und dem Engineering-Zuschlag dominiert. Für die Produktionskosten (und damit den resultierenden Verkaufspreis) ist hier der Einkaufspreis des Wasserstoffs als Rohstoff aus der Hydrierung der bedeutendste Eingangswert. Dahingegen ist das Betriebsmittel Elektrizität mit seinem Einkaufspreis der unbedeutendste Einflussfaktor. Im Wesentlichen dominieren den Dehydrierungsprozess also die Rohstoffkosten, die fixe Investition sowie die Finanzierungskosten (vgl. Abb. 6-8). Für die Wirtschaftlichkeit der Anlage als Return on Investment verschieben sich diese Abhängigkeiten leicht. Hier ist die fixe Investition bedeutender als der Einkaufspreis des gebundenen Wasserstoffs (vgl. Abb. 6-9).

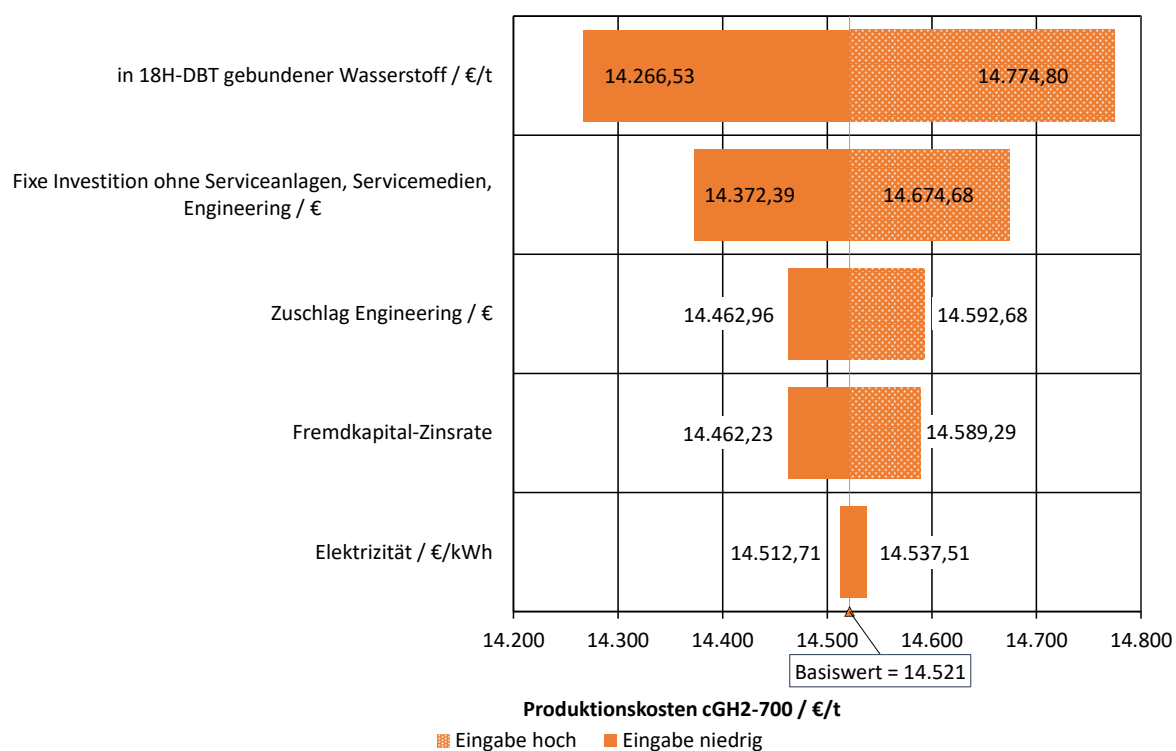


Abb. 6-8: Tornadoplott der Produktionskosten von cGH2-700 in €/t als Ergebnis der Sensitivitätsanalyse für die Dehydrierung.

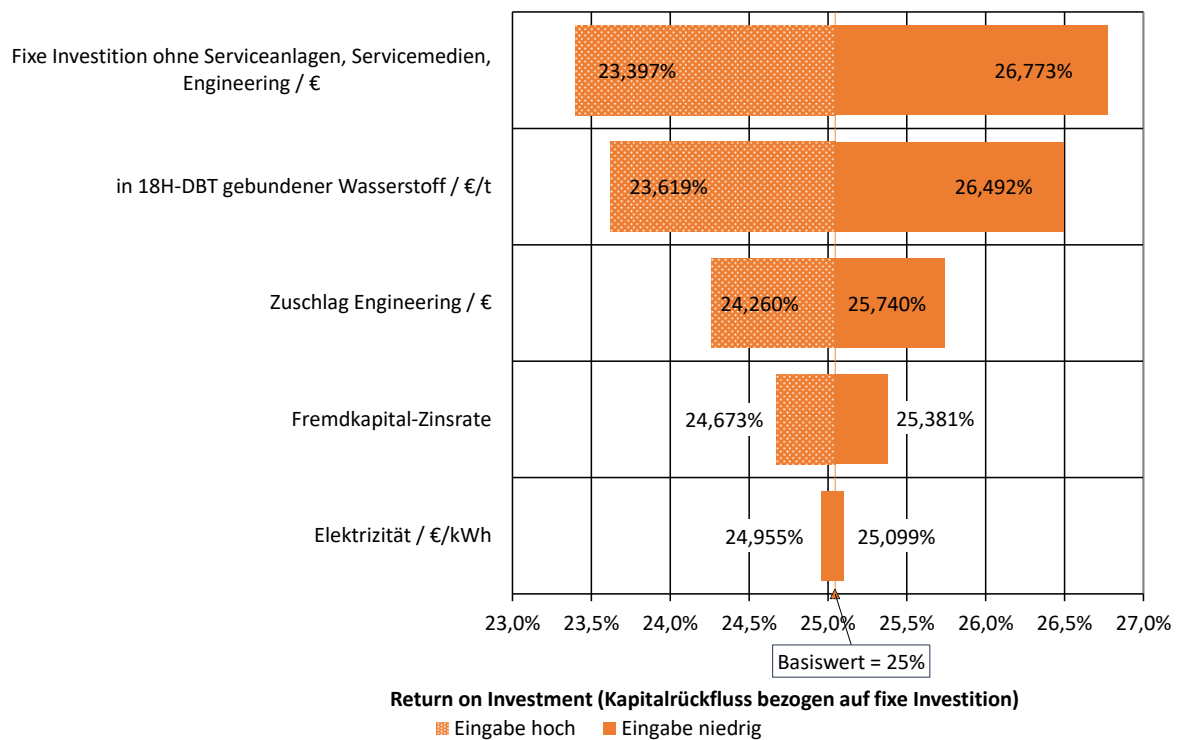


Abb. 6-9: Tornadoplot des Return on Investment als Ergebnis der Sensitivitätsanalyse für die Dehydrierung.

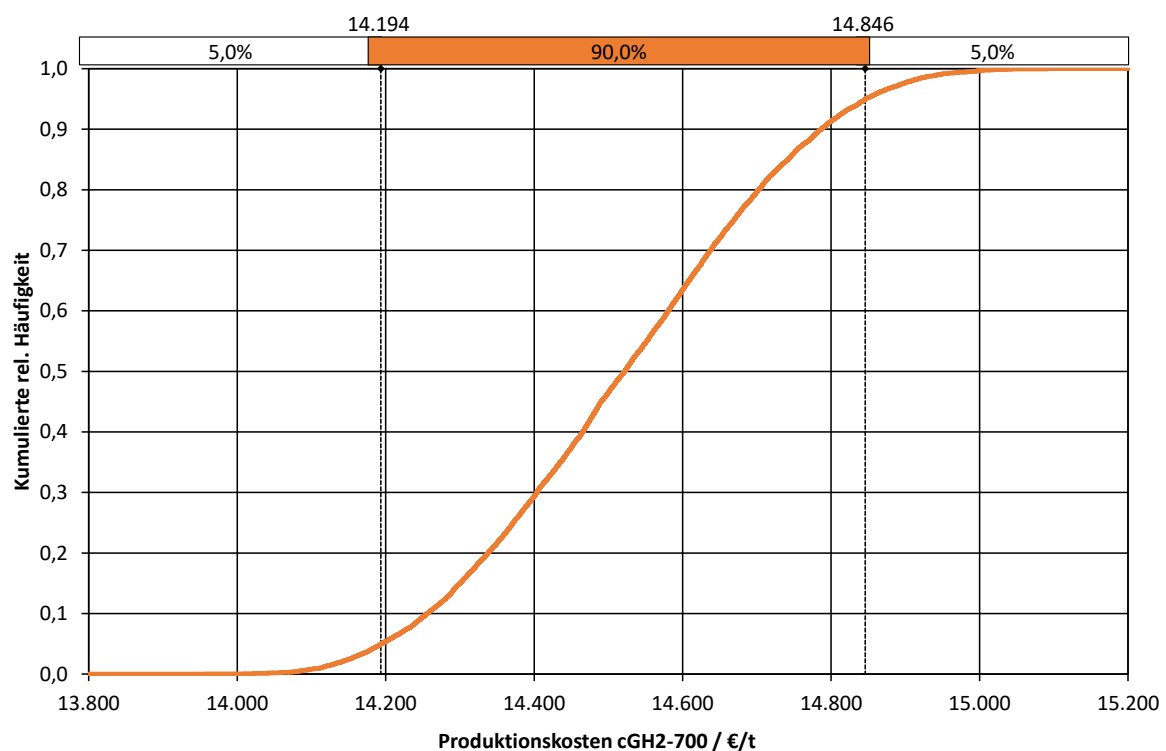


Abb. 6-10: Verteilungsfunktion der Produktionskosten von cGH2-700 in €/t als Ergebnis der Sensitivitätsanalyse der Dehydrierung

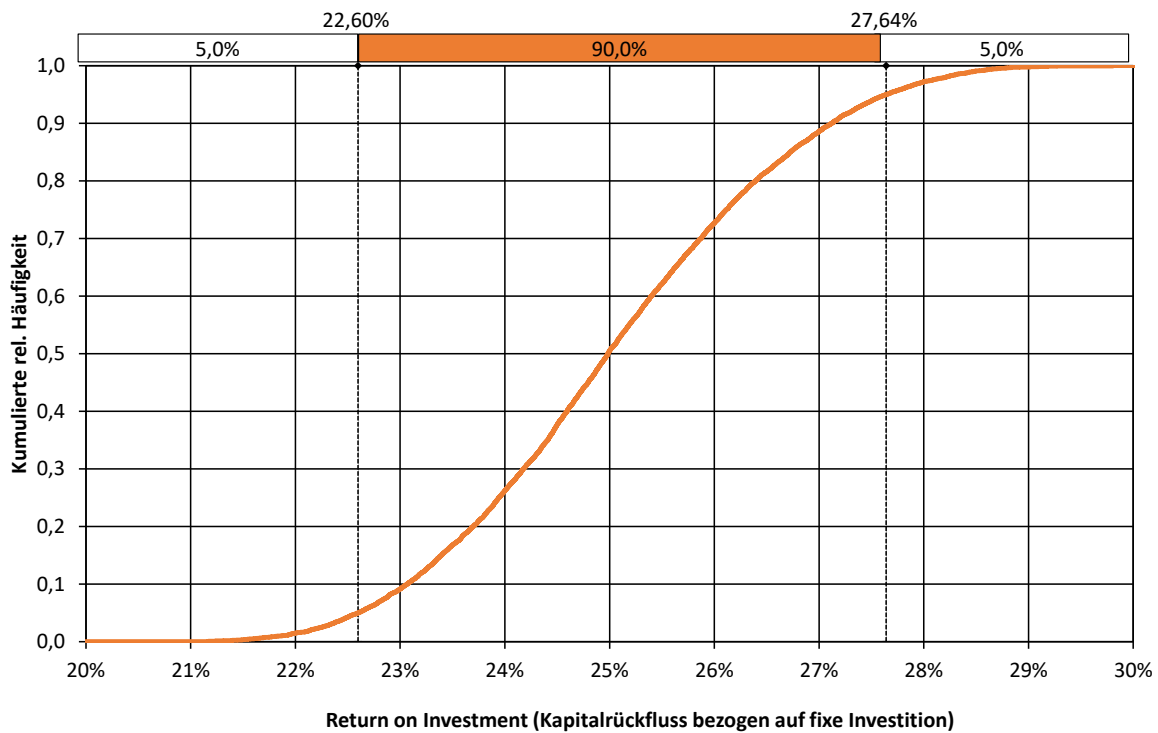


Abb. 6-11: Verteilungsfunktion des Return on Investment als Ergebnis der Sensitivitätsanalyse der Dehydrierung

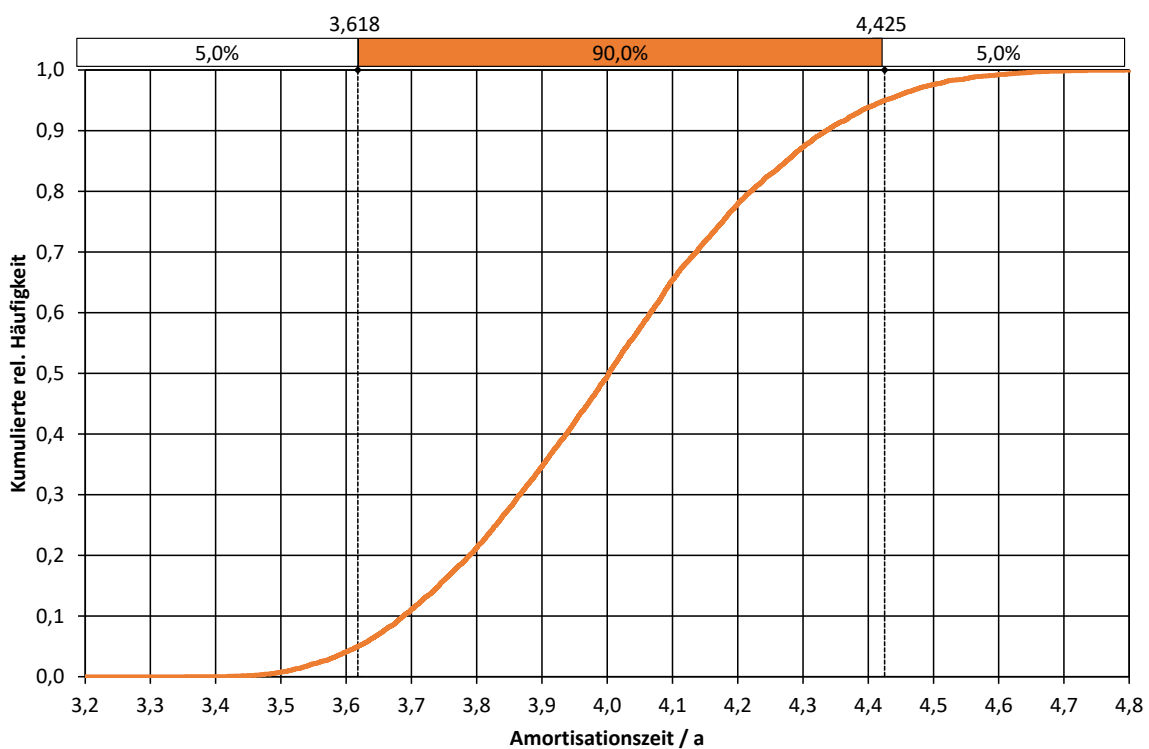


Abb. 6-12: Verteilungsfunktion der Amortisationszeit in Jahren als Ergebnis der Sensitivitätsanalyse der Dehydrierung

7 Diskussion

Es konnten spezifische Produktionskosten der jeweiligen Wasserstoff-Produkte der Hydrierungs- und Dehydrierungsanlagen ermittelt werden, für die beide Anlagen wirtschaftlich für einen ROI von ca. 25% arbeiten können. Die wesentlichen Vorteile, die ein Energieträger (inkl. Speichertechnologie) mitbringen soll, sind seine ausreichende Verfügbarkeit und sein geringer Preis. Aufgrund der Entscheidung zu einem unvollständigen Umsatz in der Hydrierung und fehlende Angaben zur Kinetik besteht ein hoher Druck des Wasserstoff-Verkaufspreises sich zu erhöhen, da geringere Mengen verhältnismäßig hohe Umsätze erreichen müssen. So sind die resultierenden Produktionskosten im erheblichem Maße vom Reaktionsumsatz und der Speicherfähigkeit abhängig. Darüber hinaus ist OH-DBT als Wärmeträgeröl sehr gut verfügbar. Die fixe Investition hängt jedoch stark vom Einkaufspreis des OH-DBTs ab und dem Zeitraum, den man für die Lagerhaltung vorsieht. Bei konservativen Speicherungszeiträumen von bspw. 12 Wochen, wie sie in der Petrochemie üblich sind, werden die Investitionsausgaben von OH-DBT dominiert.

Ein Weg, den Einfluss des Einkaufspreises von OH-DBT zu reduzieren, ist der Ausbau der Produktionskapazitäten für OH-DBT: Da ein Einkaufspreis von OH-DBT bereits existiert und im Gegensatz zu gewählten Methodik nicht freigewählt werden sollte, reduziert ein geringerer Einkaufspreis von OH-DBT auch die Produktionskosten beider Anlagen. Als Nebeneffekt steigt dadurch auch der Einfluss des Wasserstoffs an Kosten und Umsatz. Ein weiterer möglicher Weg ist eine Erhöhung des Umsatzes der Hydrierung, um die reale volumetrische und gravimetrische Speicherfähigkeit zu erhöhen. Über einen steigenden Massenanteil des Wasserstoffs im Produkt-Gemisch steigt der Anteil des Wasserstoffs an der Wertschöpfung. Darüber hinaus wird weniger Kapital durch den Umlauf des OH-DBTs gebunden. Die letztlich realisierten Speicherfähigkeiten sind in Kap. 7 dargestellt. Wie in Abb. 3-6 dargestellt, erreichte das ideale System OH-DBT / 18H-DBT schon die Ziele für 2020 nur knapp.

Grundsätzlich sind Listenpreise für Spezial equipments wie den begasten Rührkessel-Reaktor und den 700 bar ionischen Verdichter anzuzweifeln. Hier müssen mit der Basisplanung laufend besser ausgearbeitete Angebote eingeholt werden. Mit bedeutenden Abweichungen von der gesamtwirtschaftlichen Inflationsrate ist aber bei der Verwendung deutscher Kostenindizes nicht zu rechnen. Neben methodischen Problemen sind technische Risiken in der Wirtschaftlichkeitsberechnung enthalten. Ein solches Risiko stellen die verwendeten Doppelrohre dar: Obwohl sie sicherheitstechnisch einen Vorzug darstellen, muss mit erheblich verringerten Wärmedurchgangskoeffizienten gerechnet werden. Aus diesem Grund sollten in späteren Planungsphasen schon frühzeitig detaillierte Aufstellungs- und Rohrleitungspläne ausgearbeitet werden. Über die Ermittlung von korrekten Wärmedurchgangskoeffizienten, beispielsweise durch eine Basisplanung der Wärmeübertrager und entsprechende Anfragen an Hersteller solcher Doppelrohre, wie die Fa. VDL Delmas, kann dies zumindest überschlägig in der fixen Investition anhand steigender Übertragungsflächen und Betriebsmittelverbräuche berücksichtigt werden.

Ein weiteres technisches Risiko ist das verwendete thermodynamische Modell. Das thermodynamische Modell der Prozesse beruht auf Wechselwirkungsparametern, die ChemCAD als Gruppenbeitragsmethode nach UNIFAC ermittelt. Es ist ohne Messungen nicht nachvollziehbar, ob die ermittelten Flüssig-Dampf-Gleichgewichte realistisch sind.

Obwohl das thermodynamische Modell der Dehydrierung eine ausreichende Trennung der Stoffe cGH₂-700 und OH-DBT vorhersagt, ist es möglich, dass der resultierende Wasserstoff tatsächlich nicht den Spezifikationen für Protonenaustauschmembranen genügt. Für diesen Fall sollten spätere Planungsstufen die Möglichkeit einer Druckwechseladsorption zur Abtrennung organischer Medien vorsehen. Neben der diskutierten Berechnung von Flüssig-Dampf-Gleichgewichten sollte auch der Joule-Thomson-Effekt des Wasserstoffs dabei besonders sorgfältig betrachtet werden: Das Ventil (VALV)-Modul berücksichtigt die Inversionstemperatur des Wasserstoffs korrekt. Für das Flashbehälter (FLAS)-Modul ist dies jedoch nicht der Fall. So sind für die Hydrierung aufgrund der großen Druckdifferenz von ca. 50 auf 17 bar vermutlich zusätzliche Kühlmaßnahmen für den Flashbehälter des MD-Wasserstoffs nötig.

Gleichermaßen behindert eine fehlende Makrokinetik für die Hydrierung und Dehydrierung die Auslegung der Reaktoren. Eine bedeutende Kostenposition wird die daraus resultierende Katalysator-Füllung aufgrund von Edelmetallpreisen und die Handhabung des Katalysators darstellen. Die Standzeiten von Hydrierungskatalysatoren sind aufgrund milderer Bedingungen weitestgehend sichergestellt. Aus den Technologiebetrachtungen in dieser Arbeit ist dies aber für die Dehydrierung noch nicht feststellbar. So hätte zum Beispiel eine sich ergebende geringere Betriebstemperatur der Dehydrierung einen bedeutenden Einfluss auf die Betriebskosten durch einen geringeren Elektrizitätsverbrauch.

Eine besondere Herausforderung für die Betrachtung der Makrokinetik und des Stofftransports wird dabei die Auslegung des zum Reaktor gehörenden Wärmeübertragers und Hydrozyklons für den isothermen Betrieb sein. Für die Betrachtung des Ortes der Reaktion muss die Entscheidung getroffen werden, ob man diese Equipments als Teil des Reaktionsvolumens betrachtet. Gleichzeitig sollte aber vermieden werden, dass dort eine Reaktion stattfindet. Dies würde insbesondere den Betrieb der jeweiligen Umwälzpumpen erschweren. Die Bilanzierung der Hydrozyklone und ihrer Kopfströme sollte daher als gekoppelte rigorose Auslegung der Apparatepaarungen Reaktor – Wärmeübertrager – Hydrozyklon erfolgen. Die Trennleistung des Hydrozyklons ist durch die Bestimmung der Makrokinetiken und der Katalysator-Eigenschaften dann ebenfalls gegeben. Falls diese Bilanzierung technisch nicht umsetzbar ist, kann ein Blick zu alternativen Reaktorkonzepten möglicherweise helfen.

Die generelle Tendenz dieser Diskussion ist daher, dass detaillierte thermodynamische Grundlagen nötig sind. Mithilfe detaillierter abgebildeter Makrokinetiken lässt sich auch die Charakterisierung der Stoff- und Reaktorsysteme in den Handlungsmatrizen schärfen. Die aktuelle Wahl der Bewertungen ist überwiegend qualitativer Natur. Wenn metrisch skalierte Werte existierten, wie z. B. der Massenanteil H₂, wurde dies auch für eine entsprechend skalierte Bewertung genutzt. Für Bewertungskriterien wie „volumenbezogene Oberfläche“ ist dies zum gegenwärtigen Zeitpunkt aber noch nicht möglich.

8 Schlussfolgerungen und Ausblick

Um Schlussfolgerungen aus dieser Arbeit ziehen zu können, werden zunächst die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit mit den in Tab. 2-2 dargestellten Technologiezielen in Tab. 8-1 verglichen. So ist eine Bewertung der Leistungsfähigkeit der ausgelegten Anlagen möglich, die im Folgenden detaillierter betrachtet werden.

Kennzahl	Massenanteil H ₂	Gravimetrische Speicherfähigkeit	Volumetrische Speicherfähigkeit	Spezifischer Verkaufspreis bezogen auf gespeichertes H ₂
	/ gew-%	/ MJ/kg	/ MJ/m ³	/ \$/t _{H2}
Ziel 2015	2,0	2,5	3.600	3.000.000
Ziel 2020	5,5	6,5	4.680	333.000
Endziel	7,5	9,0	8.280	266.000
Ideale Speicherfähigkeiten von 0H-DBT / 18H-DBT	6,2	6,7	7.380	-
Geplante Anlage	2,9	3,5	3.392	670.200

Tab. 8-1: Die in Tab. 2-2 gezeigten Meilensteine für Wasserstoff-Speichertechnologien des U.S. Department of Energy gegenübergestellt mit den Ergebnissen des idealen, gewählten Stoffsystems und der geplanten Anlage (U.S. Department of Energy 2015).

Die Berechnung in Tab. 8-1 erfolgt dabei nach (Gl. 3-1) bis (Gl. 3-3) anhand des resultierenden Massenanteils 18H-DBT im Produkt der Hydrierungsanlage von 46,6 gew-% und des Massenanteils H₂ in 18H-DBT von 6,2 gew-%. Die in ChemCAD ermittelte Dichte für den Strom 30-1400-0038 in der Hydrierungsanlage zur Verladung beträgt ca. 969 kg/m³. Für die Umrechnung des Verkaufspreises des dehydrierten Wasserstoffs wird der Verkaufspreis des cGH₂-700 von 17.200 €/t durch den erreichten Massenanteil dividiert und in Dollar zu einem Wechselkurs von 1,13 umgerechnet. (finanzen.net GmbH 2019a). Dies ist eine berechnete Annahme, da sich der Massenanteil in einem Druckspeicher in einer vergleichbaren Größenordnung bewegen wird. In Anlehnung an Abb. 2-7 ist der ausgearbeitete Kreisprozess dieser Arbeit in Abb. 8-1 gezeigt.

So wird aus Tab. 8-1 ersichtlich, dass diese Machbarkeitsstudie keine der Technologieziele erreicht. Die Technologieziele für die Speicherfähigkeiten des U.S. Department of Energy für 2020 sind verfehlt worden. Dies beruht auf der Entscheidung, die Hydrierung nicht nahe an einem vollständigen Umsatz zu betreiben. Es wurde jedoch gezeigt, unter welchen Bedingungen die dargestellten Anlagen ökonomisch arbeiten können. Obwohl die Speicherfähigkeit dabei unterdurchschnittlich ist, zeigen die Produktionskosten als spezifischer Preis zur Bereitstellung von 670.200 \$/t_{H2} (593.100 €/t_{H2}) im Vergleich mit den Technologiezielen die Zukunftsfähigkeit dieses Ansatzes: Eine vollständige Hydrierung erhöht sowohl die Speicherfähigkeit und senkt die spezifischen Produktionskosten.

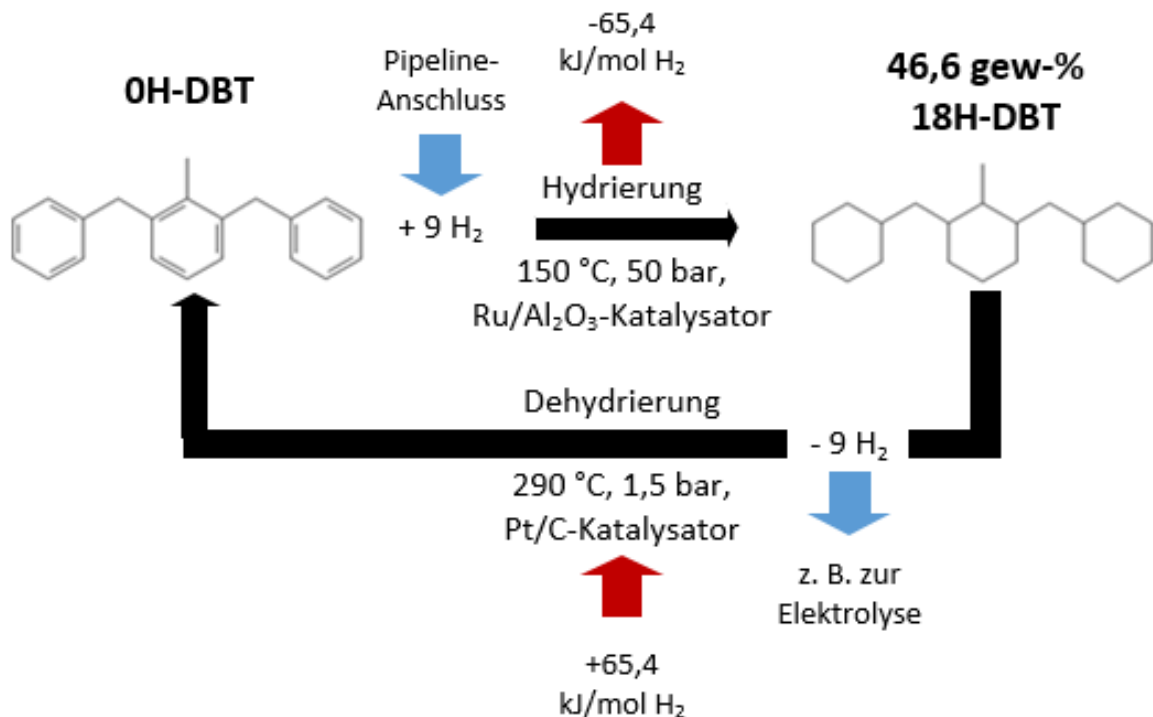


Abb. 8-1: Ausgearbeiteter Kreisprozess mit dem Stoffsystem OH-DBT / 18H-DBT.

Mit den in Kap. 7 diskutierten technischen Maßnahmen sollte es dann möglich sein, die für 2020 gesetzten Speicherkapazitäten zu überschreiten und den spezifischen Preis zur Bereitstellung von Wasserstoff weiter zu reduzieren. Der in Abb. 2-6 gezeigte Technologievergleich ist in Abb. 8-2 nochmal für die geplante Anlage dargestellt. Eine besondere Rolle wird dabei der Aktivität und der Selektivität des Katalysators für die Dehydrierung zukommen. Die Verweilzeit in der Flüssigphase τ_L von 45 min (vgl. Tab. 4-23) ist verhältnismäßig hoch angesetzt. Für die Umsetzung als Großanlage wäre ein großer Reaktor statt mehrerer parallel installierter Reaktoren vorzuziehen. Kleinere Reaktoren realisieren vermutlich ebenfalls kleinere Gas-Verweilzeiten und benötigen so infolge größerer Gas-Rezirkulation eine höhere Antriebsleistung des Verdichters.

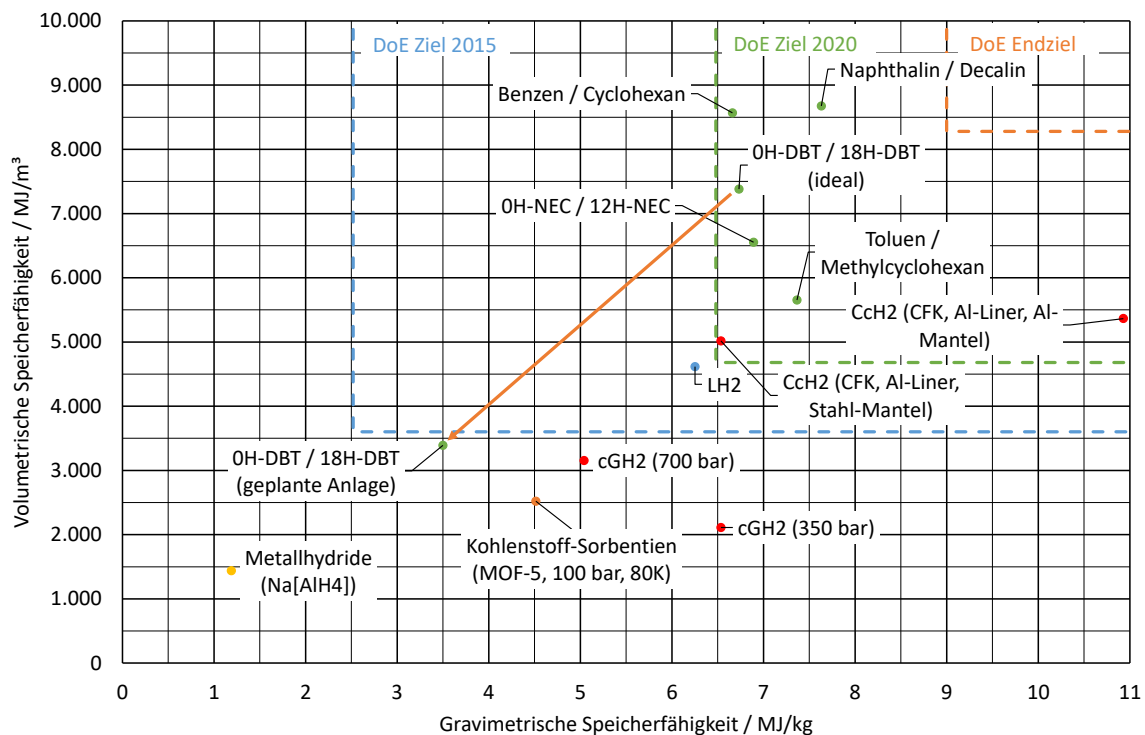


Abb. 8-2: Die in Abb. 2-6 dargestellten Speicherkapazitäten mit den Speicherkapazitäten der geplanten Anlage für das Stoffsystem OH-DBT / 18H-DBT.

Somit ist das wesentliche Ergebnis dieser Arbeit, dass ein wirtschaftlicher Betrieb dieses Stoffsystems nicht nur möglich ist, sondern mit unterlegenen Speicherkapazitäten trotzdem ökonomisch zu realisieren ist. Durch die Wahl von cGH2-700 als Methode der Wasserstoffbereitstellung ist eine konkrete Einbindung in die bisherigen Ansätze für ein Wasserstoffnetz in Tankstellen ebenfalls gegeben. Aus den zuvor diskutierten Punkten ergeben sich daher eine Reihe Folgetätigkeiten.

8.1 Ausblick

Aus den zuvor diskutierten Punkten ergeben sich zwei wesentliche Gattungen von Folgetätigkeiten: Detaillierte Planungen auf Basis dieser Machbarkeitsstudie und die Wahl eines alternativen Stoffsystems. Solche Planungen auf Basis dieser Machbarkeitsstudie könnten zunächst methodische und technische Probleme dieser Machbarkeitsstudie auffangen und lösen. Die thermodynamischen Modelle, ausgearbeiteten Auslegungen und die Kostenschätzung lassen sich hierzu problemlos erweitern. Das Ergebnis dieser Schritte sollte daher ein vollwertiges Basis Engineering sein, um ein *class 3*-Estimate als Kostenschätzung (vgl. Tab. 6-1) zu ermöglichen. Die drei wesentlichen technischen Risiken in den Kostenschätzungen sind derzeit die Reaktoren, die Verdichter und die Wärmedurchgangskoeffizienten der Wärmeübertrager. Diese müssen unterschiedlich angegangen werden. Die Ermittlung von verschiedenen Makrokinetiken für unterschiedliche Katalysator-Formulierungen und -Dosierungen, Betriebstemperaturen und Betriebsdrücke löst die wesentlichen Risiken der Reaktor-Auslegungen. Herstelleranfragen für Doppelrohrsysteme und frühzeitige Rohrleitungsplanungen lösen Fragen zu den Wärmedurchgangskoeffizienten auf. Die Verdichter, insbesondere der ionische Verdichter V5034, sollten in enger Zusammenarbeit mit dem Lieferanten besprochen werden. Gegebenenfalls ist eine Zahlung für die Angebotserstellung nötig. Mithilfe ermittelter Makrokinetiken muss dann das Spannungsfeld zwischen den benötigten höheren Umsätzen und den Reaktor-Volumina gelöst werden.

Im Hinblick auf das Endziel des U.S. Departments of Energy ist ersichtlich, dass das Stoffsystem OH-DBT / 18H-DBT hinsichtlich seiner Speicherfähigkeiten nur beschränkt zukunftsfähig ist. Eine laufende Beobachtung des Stands der Wissenschaft im Hinblick auf das Stoffsystem Kohlendioxid / Methanol ist daher wichtig. Interessant wäre an dieser Stelle auch eine Machbarkeitsstudie zum Stoffsystem OH-NEC / 12H-NEC. Hinsichtlich seiner thermischen Stabilität, der Schmelzpunkte der Mischphasen und der höheren Reaktivität des Systems OH-NEC / 12H-NEC bietet dieses Stoffsystem die Aussicht, den Prozess mit geringeren Apparatévolumina zu realisieren. Aufgrund der umfangreichen Beschreibungen zu Kinetik, Reaktorkonzepten und Analyseverfahren (vgl. Kap. 3.3.2) kann man die beschriebenen Folgetätigkeiten verglichen mit dem Stoffsystem OH-DBT / 18H-DBT möglicherweise auch vermeiden.

9 Literaturverzeichnis

- "Road Testing BMW's Hydrogen 7" (2006). In: *Wired.com*, 13.11.2006. Online verfügbar unter <https://www.wired.com/2006/11/road-testing-bmws-hydrogen-7/?currentPage=all>, zuletzt geprüft am 01.02.2018.
- ISO 14687-2, 2012-12: "Wasserstoff als Kraftstoff - Produktfestlegung - Teil 2: Protonenaustauschmembran (PEM) - Brennstoffzellenanwendungen für Straßenfahrzeuge".
- Aakko-Saksa, Päivi (2017): Hydrogen storage and transport using liquid organic hydrogen carriers. Präsentation zum MARANDA Seminar. VTT Technical Research Center of Finland. Online verfügbar unter https://www.vtt.fi/sites/maranda/Documents/Aakko-Saksa_public.pdf, zuletzt geprüft am 12.06.2018.
- Aceves, Salvador M.; Espinosa-Loza, Francisco; Ledesma-Orozco, Elias; Ross, Timothy O.; Weisberg, Andrew H.; Brunner, Tobias C.; Kircher, Oliver (2010): High-density automotive hydrogen storage with cryogenic capable pressure vessels. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (3), S. 1219–1226.
- Ahluwalia, R.; Hua, T.; Peng, J.-K.; Kumar, R. (2010): System Level Analysis of Hydrogen Storage Options. 2010 DOE Hydrogen Program Review. Argonne National Laboratory. U.S. Department of Energy. Washington, USA, 08.06.2010. Online verfügbar unter https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review10/st001_ahluwalia_2010_o_web.pdf, zuletzt geprüft am 21.08.2016.
- AirLiquide (Hg.) (2019): Wasserstoff technisch. Unverbindliche Preisanfrage.
- Amende, Max; Gleichweit, Christoph; Schernich, Stefan; Höfert, Oliver; Lorenz, Michael P. A.; Zhao, Wei et al. (2014a): Size and Structure Effects Controlling the Stability of the Liquid Organic Hydrogen Carrier Dodecahydro-N-ethylcarbazole during Dehydrogenation over Pt Model Catalysts. In: *The journal of physical chemistry letters* 5 (8), S. 1498–1504. DOI: 10.1021/jz500157r.
- Amende, Max; Gleichweit, Christoph; Werner, Kristin; Schernich, Stefan; Zhao, Wei; Lorenz, Michael P. A. et al. (2014b): Model Catalytic Studies of Liquid Organic Hydrogen Carriers. Dehydrogenation and Decomposition Mechanisms of Dodecahydro-N-ethylcarbazole on Pt(111). In: *ACS catalysis* 4 (2), S. 657–665. DOI: 10.1021/cs400946x.
- Avia Mineralöl AG (Hg.) (2016): Sicherheitsdatenblatt Marlotherm SH. München.
- Bavarian Hydrogen Center (Hg.) (2015): Das LOHC-Konzept: Typische Reaktionsbedingungen der katalytischen Dehydrier- & Hydrierreaktionen. Online verfügbar unter <https://www.bh2c.de/forschungsprojekte/speicherung/>, zuletzt geprüft am 28.08.2018.
- Bösmann, A.; Preuster, P.; Schmidt, M.; Teichmann, Daniel; Wasserscheid, P.; Arlt, W. (2015): Anlage und Verfahren zum Speichern von Energie. Angemeldet durch Hydrogenious Technologies GmbH am 21.05.2015. Anmelde-nr: DE102013223589A1. Veröffentlichungsnr: DE102013223589B4. Prioritätsdaten: 19.11.2013.
- Bourane, Abdenmour; Elanany, Mohamed; Pham, Thang V.; Katikaneni, Sai P. (2016): An overview of organic liquid phase hydrogen carriers. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (48), S. 23075–23091. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.167.

- Brown, Thane (2007): Engineering economics and economic design for process engineers. Boca Raton, Fla.: CRC Press. Online verfügbar unter <http://www.loc.gov/catdir/enhancements/fy0661/2006018328-d.html>.
- Brückner, Nicole; Obesser, Katharina; Bösmann, Andreas; Teichmann, Daniel; Arlt, Wolfgang; Dungs, Jennifer; Wasserscheid, Peter (2014): Evaluation of Industrially Applied Heat-Transfer Fluids as Liquid Organic Hydrogen Carrier Systems. In: *ChemSusChem* 7 (1), S. 229–235. DOI: 10.1002/cssc.201300426.
- Campbell, M. Larry (2011): Cyclohexane. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: American Cancer Society.
- Campbell, Patrick G.; Zakharov, Lev N.; Grant, Daniel J.; Dixon, David A.; Liu, Shih-Yuan (2010): Hydrogen Storage by Boron– Nitrogen Heterocycles. A Simple Route for Spent Fuel Regeneration. In: *Journal of the American Chemical Society* 132 (10), S. 3289–3291.
- Cerbe, Günter (2008): Grundlagen der Gastechnik. Gasbeschaffung, Gasverteilung, Gasverwendung ; mit 133 Tafeln, 102 Beispielen, 66 Aufgaben. 7., vollst. neu bearb. Aufl. München: Hanser.
- Chahine, R.; Benard, P. (1998): Adsorption storage of gaseous hydrogen at cryogenic temperatures. In: *Advances in cryogenic engineering*: Springer, S. 1257–1264.
- CHEMCAD (2016): CHEMCAD Version 7. Online verfügbar unter www.chemstations.com, zuletzt geprüft am 20.10.2018.
- Chen, Honggang; Zheng, Jinyang; Xu, Ping; Li, Lei; Liu, Yanlei; Bie, Haiyan (2010): Study on real-gas equations of high pressure hydrogen. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (7), S. 3100–3104. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.08.029.
- Cooper, A. C.; Campbell, Karen M.; Pez, G. P. (2008): An integrated hydrogen storage and delivery approach using organic liquid-phase carriers. In: 16th World Hydrogen Energy Conference. Lyon, Frankreich, 13. - 16. Juni 2008.
- Couper, James R. (2012): Chemical process equipment. Selection and design. 3rd ed. Amsterdam, Boston: Elsevier/Butterworth-Heinemann. Online verfügbar unter <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=478451>.
- DACE (2017): DACE Price Booklet. 32. Aufl.
- Denis, J.; Castor, W. (2011): Styrene. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: American Cancer Society.
- Do, G.; Preuster, P.; Aslam, R.; Bösmann, A.; Müller, K.; Arlt, W.; Wasserscheid, P. (2016): Hydrogenation of the liquid organic hydrogen carrier compound dibenzyltoluene – reaction pathway determination by ¹H NMR spectroscopy. In: *React. Chem. Eng.* 1 (3), S. 313–320. DOI: 10.1039/C5RE00080G.
- Dubbel, Heinrich; Grote, Karl-Heinrich; Feldhusen, Jörg (Hg.) (2011): Taschenbuch für den Maschinenbau. 23., neu bearb. und erw. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-17306-6>.

- Dürr, Stefan; Müller, Michael; Jorschick, Holger; Helmin, Marta; Bösmann, Andreas; Palkovits, Regina; Wasserscheid, Peter (2017): Carbon Dioxide-Free Hydrogen Production with Integrated Hydrogen Separation and Storage. In: *ChemSusChem* 10 (1), S. 42–47. DOI: 10.1002/cssc.201600435.
- Edwards, R. (2014): JEC Well-To-Wheels Analysis. Well-To-Wheels Analysis of Future Automotive Fuels and Powertrains in the European Context. Unter Mitarbeit von J.-F. Larivé, D. Rickard und W. Weindorf. Europäische Kommission, Joint Research Centre, Institute for Energy and Transport (Report EUR 26237 EN). Online verfügbar unter https://iet.jrc.ec.europa.eu/about-jec/sites/iet.jrc.ec.europa.eu/about-jec/files/documents/report_2014/wtt_report_v4a.pdf, zuletzt geprüft am 07.01.2018.
- Eypasch, Martin; Schimpe, Michael; Kanwar, Aastha; Hartmann, Tobias; Herzog, Simon; Frank, Torsten; Hamacher, Thomas (2017): Model-based techno-economic evaluation of an electricity storage system based on Liquid Organic Hydrogen Carriers. In: *Applied Energy* 185, S. 320–330. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.10.068.
- Feuerriegel, Uwe (2016): Verfahrenstechnik mit EXCEL. Verfahrenstechnische Berechnungen effektiv durchführen und professionell dokumentieren. Wiesbaden: Springer Vieweg. Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-658-02903-6>.
- finanzen.net GmbH (Hg.) (2018): Dollarkurs (Euro - Dollar) - historische Kurse. Online verfügbar unter <https://www.finanzen.net/devisen/dollarkurs/historisch>, zuletzt aktualisiert am 20.10.2018.
- finanzen.net GmbH (Hg.) (2019a): Währungsrechner: Euro - Dollar (EUR in USD). Online verfügbar unter https://www.finanzen.net/waehrungsrechner/euro_us-dollar, zuletzt aktualisiert am 08.02.2019.
- finanzen.net GmbH (Hg.) (2019b): Platinpreis. Online verfügbar unter <https://www.finanzen.net/rohstoffe/platinpreis/euro>, zuletzt aktualisiert am 08.02.2019.
- Funk, P. A. (2015): Reducing cyclone pressure drop with evasés. In: *Powder Technology* 272, S. 276–281. DOI: 10.1016/j.powtec.2014.12.019.
- Gesellschaft der Deutschen Versicherungswirtschaft e. V. (Hg.) (2018): Containerhandbuch. Fachinformationen der Deutschen Transportversicherer. Online verfügbar unter <http://www.containerhandbuch.de/chb/index.html>, zuletzt geprüft am 19.10.2018.
- Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (2013): VDI-Wärmeatlas. Mit 320 Tabellen. 11., bearb. und erw. Aufl. Berlin: Springer Vieweg (VDI-Buch). Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-19981-3>.
- Gleichweit, C. (2015): Dehydrogenation of Liquid Organic Hydrogen Carriers on Model Catalyst Surfaces. Dissertation. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.
- Goldseiten.de (Hg.) (2019): Rutheniumpreis. Online verfügbar unter <https://www.goldseiten.de/kurse/Rutheniumpreis.php?s=kg>, zuletzt aktualisiert am 08.02.2019.
- Gryndzieluk, Dawid (2018): Kawasaki investiert in Wasserstoff. In: *VDI Nachrichten*, 03.05.2018. Online verfügbar unter <https://www.vdi-nachrichten.com/Technik/Kawasaki-investiert-in-Wasserstoff>, zuletzt geprüft am 21.08.2018.

- Hahne, Erich (2010): Technische Thermodynamik. Einführung und Anwendung. 5., völlig überarb. Aufl. München: Oldenbourg. Online verfügbar unter <http://www.oldenbourg-link.com/isbn/9783486592313>.
- Hass, H.; Huss, A.; Maas, H. (2014): Tank-To-Wheels Report - Version 4.a. Well-To-Wheels Analysis of Future Automotive Fuels and Powertrains in the European Context. Hg. v. European Commission, Joint Research Centre, Institute for Energy and Transport (Report EUR 26241 EN). Online verfügbar unter https://iet.jrc.ec.europa.eu/about-jec/sites/iet.jrc.ec.europa.eu/about-jec/files/documents/report_2013/ttw_report_v4_july_2013_final.pdf, zuletzt geprüft am 19.01.2018.
- Häussinger, Peter; Lohmüller, Reiner; Watson, Allan M. (2011): Hydrogen, 2. Production. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: American Cancer Society.
- Heatrex LLC (Hg.) (o. J.): Process duct heaters. Online verfügbar unter <http://www.heatrex.com/pdf/Process%20Duct%20Hts/heatrex-process-duct-heaters.pdf>, zuletzt geprüft am 19.10.2018.
- Hellmann, Dieter-Heinz (Hg.) (2009): Kreislumpen-Lexikon. KSB-Kreislumpen-Lexikon. Klein, Schanzlin & Becker Aktiengesellschaft. 4., überarb. und erw. Aufl., 71. bis 75. Tsd. Frankfurt: KSB.
- Hikita, H.; Asai, S.; Tanigawa, K.; Segawa, K.; Kitao, M. (1980): Gas hold-up in bubble columns. In: *The Chemical Engineering Journal* 20 (1), S. 59–67. DOI: 10.1016/0300-9467(80)85006-4.
- Hodoshima, Shinya; Arai, Hiroshi; Takaiwa, Shigeki; Saito, Yasukazu (2003): Catalytic decalin dehydrogenation/naphthalene hydrogenation pair as a hydrogen source for fuel-cell vehicle. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (11), S. 1255–1262.
- Hu, Sung-Cheng; Chen, Yu-Wen (1997): Partial Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on Ruthenium Catalysts Supported on La₂O₃–ZnO Binary Oxides. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (12), S. 5153–5159.
- Hua, T.; Ahluwalia, R.; Peng, J.-K.; Kromer, M.; Lasher, S.; McKenney, K. et al. (2010): Technical Assessment of Compressed Hydrogen Storage Tank Systems for Automotive Applications. U.S. Department of Energy. Online verfügbar unter https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/compressedtank_storage.pdf, zuletzt geprüft am 20.08.2018.
- Huber, S. (2014): Sicherheitstechnische Bewertung von Thermoölkreislaufen bei Biomasseheizkraftwerken. Diplomarbeit. Universität für Bodenkultur Wien, Wien.
- Humphreys, Kenneth K. (Hg.) (2005): Project and cost engineers' handbook. Fourth edition. Boca Raton, London, New York: CRC Press (Cost engineering, 31). Online verfügbar unter <http://www.loc.gov/catdir/enhancements/fy0647/2005041284-d.html>.
- IFA (Hg.) (o. J.): GESTIS Stoffdatenbank. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. Online verfügbar unter <https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>, zuletzt geprüft am 15.10.2018.
- ILK Dresden (Hg.) (2015): Net Storage Density of Hydrogen under certain pressure and temperature (sic) conditions. Online verfügbar unter <https://www.ilkdresden.de/en/service/research-and-development/project/hydrogen-test-area-at-ilk-dresden/>, zuletzt geprüft am 21.08.2018.

- International Energy Agency (o. J.): Total Primary Energy Supply (TPES) by source for a region 1990 - 2015. Online verfügbar unter <https://www.iea.org/statistics/>, zuletzt geprüft am 06.08.2018.
- International Energy Agency (2017): Key world energy statistics. Paris. Online verfügbar unter <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2017.pdf>, zuletzt geprüft am 31.07.2018.
- Katritzky, Alan R.; Jug, Karl; Oniciu, Daniela C. (2001): Quantitative Measures of Aromaticity for Mono-, Bi-, and Tricyclic Penta- and Hexaatomic Heteroaromatic Ring Systems and Their Interrelationships. In: *Chemical Reviews* 101 (5), S. 1421–1450. DOI: 10.1021/cr990327m.
- Kim, Ki Chul; Kulkarni, Anant D.; Johnson, J. Karl; Sholl, David S. (2011): Large-scale screening of metal hydrides for hydrogen storage from first-principles calculations based on equilibrium reaction thermodynamics. In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 13 (15), S. 7218–7229. DOI: 10.1039/c0cp02950e.
- Klebanoff, Lennie (2012): Hydrogen Storage Technology. Materials and Applications. Hoboken: CRC Press. Online verfügbar unter <http://gbv.ebib.com/patron/FullRecord.aspx?p=1107583>.
- Kramer, Matthias (2010): Integratives Umweltmanagement. Systemorientierte Zusammenhänge zwischen Politik, Recht, Management und Technik. Wiesbaden: Gabler Verlag / Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH Wiesbaden. Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8349-8602-3>.
- Krause, M. (1981): Stähle für Temperaturbeanspruchung. In: Verein Deutscher Ingenieure (Hg.): Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure für Maschinenbau und Metallbearbeitung: VDI-Verlag (Bd. 123), S. 38–41.
- Krieg, Dennis (2012): Konzept und Kosten eines Pipelinesystems zur Versorgung des deutschen Straßenverkehrs mit Wasserstoff. Zugl.: Aachen, Techn. Hochsch., Diss., 2012. Jülich: Forschungszentrum Jülich (Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt, 144). Online verfügbar unter <http://hdl.handle.net/2128/4608>.
- Kroschwitz, Jacqueline I.; Kirk, Raymond E.; Othmer, Donald F.; Seidel, Arza (Hg.) (2004): Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. [5. ed.]. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience (A John Wiley & Sons, Inc., publication). Online verfügbar unter <http://www.loc.gov/catdir/description/wiley041/2003021960.html>.
- Lau, Raymond; Cui, Zhe; Fan, Liang-Shih (2005): Liquid Entrainment in High-Pressure Bubble Columns. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (10), S. 3776–3782. DOI: 10.1021/ie0491847.
- Lauermann, Gerhard; Häussinger, Peter; Lohmüller, Reiner; Watson, Allan M. (2013): Hydrogen. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: American Cancer Society, S. 1–15.
- Lewis, Richard J.; Sax, Newton Irving (2004): Sax's dangerous properties of industrial materials. 11. ed. New York, NY: Wiley.
- Linde AG (Hg.) (o. J.): Die treibende Kraft. Mit Linde Wasserstoffprojekte realisieren. Online verfügbar unter <https://www.the-linde-group.com/de/legacy/attachment?files=tcm:MB16-233488,tcm:B16-233488,tcm:16-233488>, zuletzt geprüft am 19.10.2018.
- Linde AG (Hg.) (2018): Sicherheitsdatenblatt - Wasserstoff, verdichtet.

- Methanex Corporation (Hg.) (2006): Technische Informationen und Sicherheitsmerkblatt für den Umgang mit Methanol (3). Online verfügbar unter https://web.archive.org/web/20110826005602/http://www.methanex.com/products/documents/TISH_german.pdf, zuletzt geprüft am 20.08.2016.
- Müller, Karsten; Aslam, Rabya; Fischer, Armin; Stark, Katharina; Wasserscheid, Peter; Arlt, Wolfgang (2016): Experimental assessment of the degree of hydrogen loading for the dibenzyl toluene based LOHC system. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (47), S. 22097–22103. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.09.196.
- Müller, Karsten; Brooks, Kriston; Autrey, Tom (2017): Hydrogen Storage in Formic Acid. A Comparison of Process Options. In: *Energy Fuels* 31 (11), S. 12603–12611. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b02997.
- Müller, Karsten; Stark, Katharina; Emel'yanenko, Vladimir N.; Varfolomeev, Mikhail A.; Zaitsau, Dzmitry H.; Shoifet, Evgeni et al. (2015): Liquid Organic Hydrogen Carriers. Thermophysical and Thermochemical Studies of Benzyl- and Dibenzyl-toluene Derivatives. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54 (32), S. 7967–7976. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b01840.
- Müller, Karsten; Völkl, Johannes; Arlt, Wolfgang (2013): Thermodynamic Evaluation of Potential Organic Hydrogen Carriers. In: *Energy Technology* 1 (1), S. 20–24. DOI: 10.1002/ente.201200045.
- Navarrete, Pablo F.; Cole, William C. (2001): Planning, Estimating, and Control of Chemical Construction Projects, Second Edition. 2nd ed. Boca Raton: Chapman and Hall/CRC (Cost Engineering Ser). Online verfügbar unter <https://ebookcentral.proquest.com/lib/gbv/detail.action?docID=5379390>.
- Nexant, Inc. (Hg.) (2009): ChemSystems PERP Program, Report Abstract, Benzene/Toluene. PERP06/07-6.
- NIH (Hg.) (o. J.): PubChem Sketcher. U.S. Department of Health and Human Services, National Institutes of Health. Online verfügbar unter <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/edit2/index.html>, zuletzt geprüft am 15.10.2018.
- Obesser, Katharina (2016): Synthese und Charakterisierung von heterogenen Katalysatoren zur Wasserstofffreisetzung aus Dodecahydro-N-Ethylcarbazol. Dissertation. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg. Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik. Online verfügbar unter <https://opus4.kobv.de/opus4-fau/files/8107/DissertationKatharinaObesser.pdf>, zuletzt geprüft am 14.06.2018.
- Palisade Corporation (Hg.) (2018): @RISK. Online verfügbar unter <http://www.palisade.com/risk/de/>, zuletzt aktualisiert am 2018, zuletzt geprüft am 23.10.2018.
- Papula, Lothar (2016): Vektoranalysis, Wahrscheinlichkeitsrechnung, Mathematische Statistik, Fehler- und Ausgleichsrechnung. Mit 550 Abbildungen, zahlreichen Beispielen aus Naturwissenschaft und Technik sowie 295 Übungsaufgaben mit ausführlichen Lösungen. 7., überarbeitete und erweiterte Auflage. Wiesbaden: Springer Vieweg (Lehrbuch, / Lothar Papula ; Band 3). Online verfügbar unter <http://www.springer.com/>.
- Peters, Max Stone; Timmerhaus, Klaus Dieter; West, Ronald Emmett (2003): Plant design and economics for chemical engineers. 5th ed., internat. ed. Boston: McGraw-Hill (McGraw-Hill chemical engineering series). Online verfügbar unter <http://www.loc.gov/catdir/description/mh031/2002032568.html>.

- Peters, W.; Eypasch, M.; Frank, T.; Schwerdtfeger, J.; Körner, C.; Bösmann, A.; Wasserscheid, P. (2015a): Efficient hydrogen release from perhydro-N-ethylcarbazole using catalyst-coated metallic structures produced by selective electron beam melting. In: *Energy & Environmental Science* 8 (2), S. 641–649.
- Peters, Willi; Seidel, Alexander; Herzog, Stefan; Bösmann, Andreas; Schwieger, Wilhelm; Wasserscheid, Peter (2015b): Macrokinetic effects in perhydro-N-ethylcarbazole dehydrogenation and H₂ productivity optimization by using egg-shell catalysts. In: *Energy & Environmental Science* 8 (10), S. 3013–3021.
- Piehl, Fabian (2018): Kostenindizes im chemischen Anlagenbau. Bestandsaufnahme und Analysen. Unveröffentlichte Projektarbeit. Technische Hochschule Köln.
- Prawitz, Sven (2016): Serienreife Wasserstoff-Tankstelle eröffnet. In: *Automobil Industrie*, 26.07.2016. Online verfügbar unter <https://www.automobil-industrie.vogel.de/serienreife-wasserstoff-tankstelle-eroeffnet-a-543529/>, zuletzt geprüft am 14.10.2018.
- Press, Roman J. (2009): Introduction to hydrogen technology. Hoboken, NJ: Wiley. Online verfügbar unter <http://www.loc.gov/catdir/enhancements/fy0810/2008007354-d.html>.
- Preuster, Patrick (2017): Entwicklung eines Reaktors zur Dehydrierung chemischer Wasserstoffträger als Bestandteil eines dezentralen, stationären Energiespeichers. Dissertation. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg. Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik. Online verfügbar unter <https://opus4.kobv.de/opus4-fau/files/8289/PatrickPreusterDissertation.pdf>, zuletzt geprüft am 18.06.2018.
- Preuster, Patrick; Albert, Jakob (2018): Biogenic Formic Acid as a Green Hydrogen Carrier. In: *Energy Technol.* 6 (3), S. 501–509. DOI: 10.1002/ente.201700572.
- Raschig GmbH (Hg.) (o. J.): Technische Dokumentation - Tropfenabscheidung. Unveröffentlichte Firmenschrift.
- Rieckmann, Thomas (2014): Apparate und Wärmeübertragung. Roter Faden. Technische Hochschule Köln, 2014.
- Rieckmann, Thomas (2017): Kostenmanagement. Roter Faden. Technische Hochschule Köln, 2017.
- Rieckmann, Thomas (2018): Anlagen- und Arbeitssicherheit. Roter Faden. Technische Hochschule Köln, 2018.
- Rockström, Johan; Gaffney, Owen; Rogelj, Joeri; Meinshausen, Malte; Nakicenovic, Nebojsa; Schellnhuber, Hans Joachim (2017): A roadmap for rapid decarbonization. In: *Science (New York, N.Y.)* 355 (6331), S. 1269–1271. DOI: 10.1126/science.aah3443.
- Roth, Wolfgang R.; Scholz, Bernhard P.; Breuckmann, Rolf; Jelic, Klaus; Lennartz, Hans-Werner (1982): Thermolyse des 1,2,6,7-Octatetraens. In: *Chemische Berichte* 115 (5), S. 1934–1946.
- Salmi, Tapio O.; Mikkola, Jyri-Pekka; Warna, Johan P. (2010): Chemical Reaction Engineering and Reactor Technology. Hoboken: CRC Press (Chemical Industries). Online verfügbar unter <http://gbv.ebib.com/patron/FullRecord.aspx?p=1446242>.
- Sanfilippo, Domenico; Rylander, Paul N. (2009): Hydrogenation and Dehydrogenation. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: American Cancer Society.
- Sasol Germany GmbH (Hg.) (2015): Marlotherm SH - Product Information.

- Sattler, Klaus (2012): Thermische Trennverfahren. Hoboken: John Wiley & Sons. Online verfügbar unter <http://gbv.eblib.com/patron/FullRecord.aspx?p=894818>.
- Schleyer, P. Rague von; Jiao, Haijun (1996): What is aromaticity? In: *Pure and Applied Chemistry* 68 (2), S. 209–218. DOI: 10.1351/pac199668020209.
- Schubert, Heinrich (2012): Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik. Hoboken: John Wiley & Sons. Online verfügbar unter <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10558717>.
- Simpson, L. (2010): Hydrogen Sorption Center of Excellence Final Report Executive Summary. Hg. v. U.S. Department of Energy. Golden, Colorado. Online verfügbar unter https://www.energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f12/hydrogen_sorption_coe_final_report.pdf, zuletzt geprüft am 21.08.2018.
- Sobota, Marek; Nikiforidis, Ioannis; Amende, Max; Sanmartín Zanón, Beatriz; Staudt, Thorsten; Höfert, Oliver et al. (2011): Dehydrogenation of dodecahydro-N-ethylcarbazole on Pd/Al₂O₃ model catalysts. In: *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 17 (41), S. 11542–11552. DOI: 10.1002/chem.201101311.
- Stark, Katharina; Emel'yanenko, Vladimir N.; Zhabina, Aleksandra A.; Varfolomeev, Mikhail A.; Verevkin, Sergey P.; Müller, Karsten; Arlt, Wolfgang (2015): Liquid Organic Hydrogen Carriers. Thermophysical and Thermochemical Studies of Carbazole Partly and Fully Hydrogenated Derivatives. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54 (32), S. 7953–7966. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b01841.
- Stark, Katharina; Keil, Philipp; Schug, Sebastian; Müller, Karsten; Wasserscheid, Peter; Arlt, Wolfgang (2016): Melting Points of Potential Liquid Organic Hydrogen Carrier Systems Consisting of N-Alkylcarbazoles. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 61 (4), S. 1441–1448. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00679.
- Sterner, Michael (2014): Energiespeicher in Deutschland. Bedarf - Technologien - Rahmenbedingungen. Präsentation bei der Energy Storage Europe 2014. Forschungsstelle für Energienetze und Energiespeicher, Ostbayerische Technische Hochschule Regensburg. Düsseldorf. Online verfügbar unter https://www.oth-regensburg.de/fileadmin/media/professoren/ei/sterner/pdf/2014_Sterner_Energy_Storage.pdf, zuletzt geprüft am 12.06.2018.
- Stieß, Matthias (2009): Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1. 3., vollst. neu bearb. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg (Springer-Lehrbuch). Online verfügbar unter <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10257925>.
- StromAuskunft.de (Hg.) (2018): Gewerbestrom - 45772 Marl, Chemiapark. Online verfügbar unter <https://www.stromauskunft.de/gewerbestrom/angebote-fuer-gewerbestrom/#comparison>, zuletzt geprüft am 14.10.2018.
- Teichmann, Daniel; Arlt, Wolfgang; Wasserscheid, Peter (2012): Liquid Organic Hydrogen Carriers as an efficient vector for the transport and storage of renewable energy. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (23), S. 18118–18132. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.08.066.
- Tsang, Wing (1978): Thermal stability of cyclohexane and 1-hexene. In: *Int. J. Chem. Kinet.* 10 (11), S. 1119–1138. DOI: 10.1002/kin.550101103.

- U.S. Department of Energy (Hg.) (2015): Fuel Cell Technologies Office Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan. 3.3 Hydrogen Storage. Online verfügbar unter https://www.energy.gov/sites/prod/files/2015/05/f22/fcto_myrrd_storage.pdf, zuletzt geprüft am 20.08.2018.
- Uhde GmbH (Hg.) (o. J.): Design Manual - Flüssigkeitsabscheider. Unveröffentlichte Firmenschrift.
- Ulrich, Gael D.; Vasudevan, Palligarnai T. (2004): Chemical engineering. Process design and economics ; a practical guide. 2nd ed. Durham, NH: Process Publ.
- Vatavuk, William M. (2002): Updating the CE plant cost index. In: *Chemical Engineering* 109 (1), S. 62–70.
- VDL Delmas GmbH (Hg.) (2013): Sicherheits-Wärmetauscher. Online verfügbar unter <http://www.vldelmas.com/?page/4124282/Sicherheits+W%C3%A4rmetauscher+.aspx>, zuletzt geprüft am 23.10.2018.
- Vereinte Nationen (Hg.) (1998): Das Protokoll von Kyoto. zum Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaänderungen. Online verfügbar unter <https://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpger.pdf>, zuletzt geprüft am 14.10.2018.
- Wasserscheid, Peter; Freymann, Raymond; Teichmann, Daniel; Arlt, Wolfgang (2011): A future energy supply based on Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC). In: *Energy & Environmental Science* 4 (8), 2767ff. DOI: 10.1039/c1ee01454d.
- Wawrzinek, K.; Keller, C. (2007): Industrial Hydrogen Production & Technology. FuncHy-Workshop - functional materials for mobile hydrogen storage. Karlsruhe, 21.11.2007. Online verfügbar unter https://www.hzg.de/imperia/md/content/gkss/institut_fuer_werkstofforschung/wtn/h2-speicher/funchy/funchy-2007/5_linde_wawrzinek_funchy-2007.pdf, zuletzt geprüft am 15.01.2018.
- Wild, J. von; Friedrich, T.; Cooper, A.; Toseland, B.; Muraro, G.; Tegrotenhuis, Ward et al. (2010): Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC). An Auspicious Alternative to Conventional Hydrogen Storage Technologies 78.
- Wilkinson, S. K.; van de Water, L.G.A.; Miller, B.; Simmons, M.J.H.; Stitt, E. H.; Watson, M. J. (2016): Understanding the generation of methanol synthesis and water gas shift activity over copper-based catalysts – A spatially resolved experimental kinetic study using steady and non-steady state operation under CO/CO₂/H₂ feeds. In: *Journal of Catalysis* 337, S. 208–220. DOI: 10.1016/j.jcat.2016.01.025.
- Yamada, Noboru; Mohamad, Md Nor Anuar (2010): Efficiency of hydrogen internal combustion engine combined with open steam Rankine cycle recovering water and waste heat. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (3), S. 1430–1442. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.11.088.
- Yang, Ming; Dong, Yuan; Fei, Shunxin; Ke, Hanzhong; Cheng, Hansong (2014): A comparative study of catalytic dehydrogenation of perhydro-N-ethylcarbazole over noble metal catalysts. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (33), S. 18976–18983. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.09.123.
- Zimmer, Natalie (2016): Verfahren zur Behandlung der Ölschlämme und ölhaltiger Böden in Kasachstan. Schätzung der fixen Investition mittels modifizierter Hand-Faktoren. Masterarbeit, Technische Hochschule Köln. Institut für Anlagen und Verfahrenstechnik.

Zlokarnik, Marko (1999): Rührtechnik. Theorie und Praxis. Berlin, Heidelberg: Springer (Chemische Technik / Verfahrenstechnik). Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-58635-4>.

Anhang

Das Layout der Excel-Dateien orientiert sich an der Struktur nach Feuerriegel 2016. Graue Schrift kennzeichnet ein Übergabefeld ohne Berechnungen. Felder mit grauem Hintergrund kennzeichnen Eingabefelder. Felder im Fettdruck kennzeichnen wichtige Ergebnisse. Felder mit roter Schrift sind Hilfszellen, z. B. für Iterationsverfahren mit der Zielwertsuche oder dem Solver.

Die zu dieser Arbeit gehörende CD enthält den Anhang zu diesem Projekt. Auf der CD ist folgende Ordnerstruktur hinterlegt:

- Die PDF-Version dieser Arbeit: MA_Piehl_LOHC_45_20190507.pdf
- 1_Verfahrenstechnik
 - Charakterisierung der Stoffsysteme, Fließbilder, Bilanzen und ChemCAD-Simulationen.
- 2_Apparatetechnik
 - Auslegungen der Apparate und Maschinen.
- 3_Kostenschätzung
 - Equipment-Kosten, Kostenindizes, Ingenieurs-Kosten, fixe Investition, Wirtschaftlichkeitsberechnungen, Sensitivitätsanalysen.
- 4_Dokumentation
 - Ursprünglicher Themenvorschlag MA Piehl LOHC Thema 2018-05-17.pdf
- 5_Literatur

KURZBESCHREIBUNG

In dieser Arbeit wurde eine Machbarkeitsstudie zur Speicherung von Wasserstoff in Liquid organic hydrogen carriers (LOHCs) anhand eines gewählten Stoffsystems, Dibenzyltoluen, durchgeführt. Die Arbeit umfasst Bilanzierungen und Auslegungen für eine reversible Hydrierung und Dehydrierung in zwei getrennten Anlagen. Eine class 4-Kostenschätzung bildet die Grundlage für eine Wirtschaftlichkeitsberechnung. So konnten die Technologieziele hinsichtlich der Speicherfähigkeiten nicht realisiert werden. Dennoch zeigen die ermittelten Produktionskosten die Wettbewerbsfähigkeit dieses Ansatzes.

STICHWORTE: LOHC, Dibenzyltoluen, Wasserstoffspeicherung, Machbarkeitsstudie, class 4 Kostenschätzung
